PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 25. 15. Dezember 1907. 8. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 1 am 20. Dezember 1907.

INHALT.

Originalmitteilungen:

J. Stark, Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie. S. 913.

M. Toepler, Über gleitende Entladung. S. 919.

W. Eickhoff, Über eine Methode, um die Entladungen von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecken regelmäßiger zu gestalten. S. 923.

G. Benischke, Über das Sprühen von Kondensatoren. S. 924.

O. M. Corbino, Zur Erzeugung von Wechselströmen beliebiger Periodenzahl. S. 924.

H. Rausch v. Traubenberg u. B. Monasch, Über die Verwendung kontinuierlicher elektromagnetischer Schwingungen bei Dämpfungsmessungen. S. 925.

C. Fredenhagen, Die Emissionsursache der Hauptserielinien der Alkalimetalle und der Doppeleffekt an den Kanal- und Anodenstrahlen. S. 927.

J. Becquerel, Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern. S. 929.

F. Pockels, Zur Frage der Gewichtsänderung von „Sanduhren" während des Fallens der Sandteilchen. S. 943.

E. Bose, Über eine neue Dampfdruck-Interpolationsformel. S. 944.

E. Bose, Zur Thermodynamik inhomogener Gemische. II. S. 951.

Berichte über wissenschaftliche Versammlungen:

Bericht über die 77. Jahresversammlung der „British Association for the Advancement of Science". S. 958.

Besprechungen:

A. Geikie, Anleitung zu geologischen Aufnahmen. S. 963.

Berichtigung. S. 964.

Personalien. S. 964.

Gesuche. S. 964.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie.

Von J. Stark.

§ 1. Einleitung, Problemstellung. — Das Dopplersche Prinzip formuliert für den Spezialfall der Optik eine kinematische Beziehung zwischen Wellenlänge und Änderung der Wellenlänge einerseits und Lichtgeschwindigkeit und Translationsgeschwindigkeit des Strahlungsträgers andererseits. Seine Beobachtung an den Kanalstrahlen hat zunächst Aufschluß gegeben über die Träger der Emissionszentren der Serienlinien; diese Träger sind ein- oder mehrwertige positive Atomionen. Das für diesen Zweck von mir gesammelte Beobachtungsmaterial über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen habe ich dann in zweiter Linie zu einer vorläufigen Antwort[1]) auf die Frage verwendet, ob zwischen der Translationsgeschwindigkeit der Kanalstrahlen und der Intensität der von ihnen emittierten Serienlinien ein gesetzmäßiger Zusammenhang existiert. Ich kam auf Grund meiner Beobachtungen zu der Folgerung, daß in der Tat zwischen der kinetischen Energie der Kanalstrahlen und der Intensität der von ihnen emittierten Serienlinien eine Beziehung besteht; insbesondere wies ich mit Nachdruck auf das Auftreten eines Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen hin und folgerte aus dieser Erscheinung, daß erst oberhalb eines Minimums von Geschwindigkeit oder kinetischer Energie eine merkbare Intensität der emittierten Serienlinien zur Emission kommen kann. Sind diese Beobachtungen und Folgerungen richtig, so läßt sich die Beobachtung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zum Nachweis und Studium eines neuen Phänomens verwenden, nämlich einer bestimmten Verknüpfung der kinetischen Energie der Atomionen und der Strahlungsintensität ihrer Serienlinien.

Freilich glaubte F. Paschen[1]) auf Grund eigener Beobachtungen einen Zusammenhang zwischen der Strahlungsintensität und der kinetischen Energie der Kanalstrahlen bestreiten zu können. Ebenso kommt W. Wien[2]) auf Grund gewisser Beobachtungen zu der Folgerung, daß die von einem Atomion in der Zeiteinheit emittierte Energie „nur in geringer Weise von der Geschwindigkeit abhängt, wenn diese Abhängigkeit nicht überhaupt sekundären Einflüssen zuzuschreiben ist". Trotzdem möchte ich aber an meinen Beobachtungen und Folgerungen festhalten, um so mehr, als sie in bemerkenswerter Weise die Plancksche Strahlungstheorie bestätigen.

Die auffallendste Folgerung der Planckschen Strahlungstheorie ist das Theorem, daß die Verteilung der Strahlungsenergie auf die Schwingungszahlen der Resonatoren nach Vielfachen eines für eine jede Schwingungszahl n bestimmten Energieelementes ε erfolgt, und zwar gilt nach Planck das „Elementargesetz" $\varepsilon = h_0 n$, wo $h_0 = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec ist.

Eine indirekte experimentelle Bestätigung des Planckschen Elementargesetzes ist zunächst in dem Umstand zu erblicken, daß das auf dem Elementargesetz basierte Plancksche Verteilungsgesetz $E_\lambda = \frac{c^2 h_0}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c h_0}{k \lambda T}} - 1}$ mit großer Genauigkeit die Beobachtungen über die Energieverteilung im Normalspektrum wiedergibt.

Sodann habe ich kürzlich auf eine direktere

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**, 427, 1906.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 247, 1907.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. **23**, 431, 1907.

experimentelle Bestätigung des Planckschen Elementargesetzes aufmerksam gemacht, ich berechnete[1]) nämlich aus ihm die kleinste mögliche Wellenlänge der Röntgenstrahlen für eine gegebene kinetische Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen und leitete aus ihm ein Gesetz ab für die maximale Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen, welche von Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlänge erzeugt werden können. Zwischen diesen Folgerungen aus dem Elementargesetz und den bis jetzt vorliegenden darauf bezüglichen Beobachtungen ist innerhalb der diesen zuzusprechenden Genauigkeit Übereinstimmung vorhanden. Hierbei wurde das Elementargesetz sowohl auf die Verwandlung der kinetischen Energie freier Elektronen (Kathodenstrahlen) in Strahlungsenergie angewendet als auch auf den umgekehrten Vorgang, die Verwandlung von Strahlungsenergie in kinetische Energie freier Elektronen.

Eine dritte Möglichkeit zur experimentellen Prüfung des Planckschen Elementargesetzes bietet die Verwandlung von kinetischer Energie schneller Atomionen (Kanalstrahlen) in Strahlungsenergie ihrer gebundenen Elektronen. Dieses Problem ist im Nachstehenden auf Grund meiner Beobachtungen über die „bewegte Strahlungsintensität" der Kanalstrahlen behandelt. Da über den inversen Vorgang, die Verwandlung von Strahlungsenergie in kinetische Energie von Atomionen, noch keine Beobachtungen vorliegen, so wird hier von seiner theoretischen Diskussion abgesehen. Das mit dem ersten Vorgang verwandte Problem der Erzeugung „ruhender Intensität" der Serienlinien der Atomionen aus kinetischer Energie von Kathodenstrahlen ist am Schlusse dieser Mitteilung nur gestreift.

§ 2. Theoretische Deutung des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. — Die negativen Elektronen in einem positiven Atomion können im Unterschied von den freien Elektronen nur Schwingungen von bestimmter Periode ausführen; ihre Schwingungszahlen sind charakteristisch für die spezielle Art von Atomionen und sind durch ein Seriengesetz miteinander verknüpft. Diese Tatsache nehmen wir für das Folgende als gegeben an.

Von zwei Hypothesen[2]) über die Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlungsenergie habe ich die Stoßhypothese als die geeignetere bezeichnet; sie ist auch den nachstehenden Folgerungen zugrunde gelegt. Nach ihr erfolgt die Verwandlung von kinetischer Energie der Atomionen in Schwingungsenergie ihrer Elektronen beim Zusammenstoß mit einem anderen materiellen Teilchen oder, mit anderen Worten, beim Durchgang durch die Wirkungssphäre eines anderen materiellen Teilchens. Hierzu fügen wir die spezielle Hypothese, daß eine Verwandlung in Energie einer Elektronenschwingung nur dann erfolgt, wenn zwischen dem Stoß und der Elektronenschwingung Resonanz statthat, wenn also die Stoßdauer oder Durchgangsdauer sehr wenig verschieden ist von der Periode der Elektronenschwingung im Atomion. Insofern bei einem „Resonanzstoß" kinetische Energie der Atomionen in elektromagnetische Schwingungsenergie verwandelt wird, ist ein Resonanzstoß nicht mehr vollkommen elastisch; Stöße von Atomionen dagegen, bei welchen keine Resonanz mit einer inneren Elektronenschwingung statthat, sind vollkommen elastisch.

Auf diese Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlungsenergie bei einem Resonanzstoß wenden wir nun das Planncksche Elementargesetz an. Es sei e_k die kinetische Energie des bewegten Atomions vor dem Resonanzstoß, $e_k \alpha$ sei der hierbei in Schwingungsenergie verwandelte Bruchteil; es werde zunächst nur ein Einfaches des Energieelementes der Schwingungszahl n erregt. Es gilt dann:

$$e_k \alpha = h_0 n = h_0 \frac{c}{\lambda}.$$

Der Koeffizient α sei Strahlungskoeffizient genannt, er ist eine Funktion der Wellenlänge und stellt eine für das betrachtete Atomion charakteristische Zahl dar. Wir nehmen als erste Annäherung an, daß er sich nur wenig mit der Geschwindigkeit ändert.

Aus dem vorstehenden Gesetz ergibt sich direkt die wichtige Folgerung, daß durch den Stoß eines bewegten Atomions nur dann eine ihm eigentümliche Elektronenschwingung angeregt und die ihr entsprechende Serienlinie zur Emission gebracht werden kann, wenn die kinetische Energie des Atomions (Kanalstrahls) oberhalb eines gewissen für das betreffende Atomion charakteristischen Schwellenwertes liegt. Steigert man also die Translationsgeschwindigkeit eines Atomions ausgehend von dem Nullwert, so erhält man für die Emission einer bestimmten Serienlinie zunächst überhaupt keine Intensität, beim Überschreiten eines bestimmten Wertes der Translationsgeschwindigkeit setzt dagegen abrupt die Emission der Serienlinie ein.

Haben die in Translation begriffenen Atomionen (Kanalstrahlen) alle die gleiche Richtung, so kann man sie im Visionsradius eines Dispersionsapparates verlaufen lassen. Es wird dann die emittierte Intensität einer Serienlinie spektral nach den verschiedenen im Kanalstrahlenbündel vorkommenden Geschwindigkeiten zerlegt. Gemäß der vorstehenden auf Grund des Planckschen Gesetzes gezogenen

1) J. Stark, diese Zeitschr. **8**, 882, 1907. Wie ich nachträglich gefunden habe, hat A. Einstein (Ann. d. Phys. **17**, 145, 1905) eine ähnliche Betrachtungsweise auf die lichtelektrischen Kathodenstrahlen angewendet.

2) J. Stark, diese Zeitschr. **8**, 79, 397, 1907.

Folgerung kann man dann unterhalb eines gewissen Schwellenwertes der Translationsgeschwindigkeit keine bewegte Intensität oder, mit anderen Worten, keinen Doppler-Effekt der Serienlinie beobachten. Oder das Plancksche Elementargesetz verlangt, daß im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen zwischen der ruhenden Linie und dem Streifen der bewegten Intensität ein Intensitätsminimum auftritt.

In der Tat wird nun die vorstehende theoretische Folgerung durch alle bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen bestätigt. Ich beobachtete das Auftreten des Intensitätsminimums zuerst bei den Serienlinien des Wasserstoffs [1]) und machte auf seine Bedeutung aufmerksam. Das Intensitätsminimum im Doppler-Effekt fand sich dann auch bei den Linien des Quecksilbers [2]), W. Hermann [3]) fand es bei den Stickstofflinien, S. Kinoshita [4]) bei einer Linie des Kohlenstoffs, F. Paschen [5]) bei den Funkenlinien des Sauerstoffs, H. Rau [6]) bei den Linien des Heliums; ich vermute, daß es auch in dem von E. Dorn [7]) bei den Argonlinien beobachteten Doppler-Effekt auftritt. Nur bei einem Duplett der Hauptserie des Kaliums [8]) schien es nicht vorhanden zu sein; indes glaubte ich folgern zu dürfen, daß es in Wirklichkeit auch auftritt, jedoch so schmal ist, daß es das geringe Auflösungsvermögen des von mir verwendeten Prismenspektrographen nicht zu liefern vermochte. Eine Stütze für diese Vermutung bedeuten die Beobachtungen von E. Gehrcke und O. Reichenheim [9]) über den Doppler-Effekt bei Lithium- und Natriumkanalstrahlen (Anodenstrahlen), sie konstatieren auch bei der roten Hauptlinie des Lithiums und dem Duplett der Hauptserie des Natriums D_1 und D_2 das Auftreten des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt.

Es erübrigt noch, die Beziehung zwischen dem Strahlungskoeffizienten α und der Breite $\left(\Delta\lambda_k = \lambda\frac{v_k}{c}\right)$ des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt abzuleiten. Es sei m die Masse des Kanalstrahlenteilchens; wir nehmen als einen Grenzfall an, daß die kinetische Energie eines Kanalstrahlenteilchens bei einem Resonanzstoß lediglich um den in Strahlungsenergie verwandelten Bruchteil verringert werde. Es gilt dann

$$\Delta\lambda_k = \sqrt{\frac{2\lambda h_0(1-\alpha)}{mc\alpha}},$$

oder

$$\alpha = \frac{2\lambda h_0}{mc\Delta\lambda_k^2 + 2\lambda h_0}.$$

Die Breite des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen ist demnach um so kleiner, je größer der Strahlungskoeffizient ist. Für $H_\beta = 4861$ Å von Wasserstoff berechnet sich der Strahlungskoeffizient zu $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ gemäß meinen Beobachtungen; aus den Angaben von Gehrcke und Reichenheim über den Doppler-Effekt bei den D-Linien habe ich als Größenordnung für den Strahlungskoeffizienten dieser Linie den Wert $\alpha = 10^{-2}$ berechnet.

§ 3. Mehrfache Intensitätsminima im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. — Wir haben oben aus dem Planckschen Elementargesetz gefolgert, daß die Kanalstrahlen erst beim Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes (e_k) ihrer kinetischen Energie eine bestimmte Serienlinie (n) zu emittieren vermögen. Wächst ihre Geschwindigkeit weiter, so wächst zunächst nicht weiter die bei einem einzelnen Resonanzstoß von der Serienschwingung n aufgenommene Strahlungsenergie, sondern bleibt konstant. Erst wenn die kinetische Energie des Kanalstrahlenteilchens gleich $2e_k$ geworden ist, kann der Fall eintreten, daß bei einem Resonanzstoß das Zweifache des Strahlungselementes $h_0 \cdot n$ von der Serienschwingung n aufgenommen wird und somit eine Steigerung der Strahlungsintensität bei einem einzelnen Resonanzstoß eintritt. Dieser Vorgang muß sich im Doppler-Effekt der Kanalstrahlen durch ein zweites abruptes Anwachsen der bewegten Intensität für die Verschiebung $\Delta\lambda_{k2}$ zum Ausdruck bringen. Es sind also gemäß dem Planckschen Elementargesetz im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen mehrere aufeinanderfolgende Schwellenwerte oder, weniger genau, mehrfache Intensitätsminima möglich. Ist α klein gegen 1, so gilt für die Breiten dieser Minima

$$\Delta\lambda_{k1} : \Delta\lambda_{k2} : \Delta\lambda_{k3} \ldots = 1 : 2^{1/2} : 3^{1/2} \ldots$$

Nun habe ich zwar keine Zweiteilung des Doppler-Effektes in dem vorstehenden Sinne bei den Wasserstoff-Kanalstrahlen beobachtet. Indes mag mir diese Erscheinung, wie ich bereits erklärte [1]), deswegen entgangen sein, weil die Dispersion des von mir verwendeten Apparates zu klein war. F. Paschen [2]) dagegen hat mit einem Gitter von größerer Dispersion den Doppler-Effekt bei den Wasserstoff-Kanalstrahlen untersucht und er hat nun in der Tat eine Zweiteilung des Effektes beobachtet. Leider teilt er keine Messungen

1) J. Stark, diese Zeitschr. **7**, 255, 1906; Ann. d. Phys. **21**, 438, 1906.
2) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462, 1906.
3) W. Hermann, diese Zeitschr. **7**, 567, 1906.
4) S. Kinoshita, diese Zeitschr. **7**, 355, 1906.
5) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 262, 1907.
6) H. Rau, diese Zeitschr. **8**, 360, 399, 1907.
7) E. Dorn, diese Zeitschr. **8**, 589, 1907.
8) J. Stark u. K. Siegl, Ann. d. Phys. **21**, 457, 1906.
9) E. Gehrcke u. O. Reichenheim, diese Zeitschr. **8**, 724, 1907.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **23**, 802, 1907.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 251, 1907.

über $\Delta\lambda_{k_1}$ und $\Delta\lambda_{k_2}$ mit, so daß sich die obige Folgerung vorderhand nicht quantitativ prüfen läßt. Wenn sich aber diese Folgerung über mehrfache Intensitätsminima bei Wasserstoff auch quantitativ bestätigt und wenn eine Zweiteilung des Doppler-Effektes auch bei anderen Elementen sich beobachten läßt, dann dürften wir in dieser so speziellen Erscheinung eine überraschende experimentelle Begründung des Planckschen Elementargesetzes erblicken.

§ 4. Der Strahlungskoeffizient der Glieder einer Serie und verschiedener Serien. — Nach meinen Beobachtungen ist die Breite des ersten Intensitätsminimums $\Delta\lambda_k$ im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen zwar nur wenig veränderlich von Glied zu Glied einer Serie; immerhin aber wächst $\Delta\lambda_k$ etwas mit abnehmender Wellenlänge. Paschen dagegen gibt an, daß $\Delta\lambda_k$ innerhalb einer Serie konstant ist. Beide Resultate vereinigend dürfen wir jedenfalls behaupten, daß innerhalb einer Serie $\Delta\lambda_k$ entweder gar nicht oder doch nur wenig mit der Wellenlänge veränderlich ist. Hieraus folgt dann, daß innerhalb einer Linienserie der Strahlungskoeffizient angenähert gleich

$$\alpha = \frac{h_0}{\frac{mca}{2\lambda} + h_0} = \frac{h_0}{\frac{mna}{2} + h_0}$$

gesetzt werden darf, wo a eine Konstante ist. Gemäß dieser angenäherten oder genauen Formel sind die Glieder einer Serie auch in energetischer Hinsicht gesetzmäßig miteinander verkoppelt, indem der Strahlungskoeffizient als eine bestimmte Funktion der Wellenlänge erscheint. Bezogen auf eine bestimmte Wellenlänge, erscheint der Strahlungskoeffizient als spezifische Konstante einer Serie.

Beim Vergleich der Breiten der Intensitätsminima verschiedener Serien desselben Elementes und der Serien verschiedener Elemente findet man in beiden Fällen große Unterschiede. Für Wasserstoff, Helium, Alkalien, Quecksilber ist $\Delta\lambda_k$ klein und darum der Strahlungskoeffizient α relativ groß, für Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff dagegen ist $\Delta\lambda_k$ groß und darum α klein. Damit also die Serienlinien der zweiten Gruppe von Elementen zur Emission kommen sollen, muß die kinetische Energie ihrer Atomionen in den Kanalstrahlen beträchtlich größer sein als diejenige der Atomionen der Elemente der ersten Gruppe.

Der Strahlungskoeffizient α einer bestimmten Wellenlänge für die Verwandlung von kinetischer Energie der Atomionen in Strahlungsenergie ihrer negativen Elektronen ist gemäß den vorstehenden Erfahrungen eine spezifische optische Konstante für verschiedene Serien desselben Elementes und für verschiedene Elemente. Er ist in Parallele zu setzen mit der Absorption a in dem Kirchhoffschen Gesetz. Diese stellt ebenfalls eine spezifische Strahlungskonstante dar, welche abhängt von dem Material des speziellen strahlenden Körpers; dessen Strahlung bei einer bestimmten Temperatur in einer bestimmten Wellenlänge ist gleich $E_\lambda \cdot a$, wo E_λ die Strahlungsintensität des schwarzen Körpers für dieselbe Temperatur und Wellenlänge ist.

§ 5. Verringerung der kinetischen Energie der Kanalstrahlen durch Ausstrahlung (Resonanzstöße). — Die Verringerung der kinetischen Energie von Kanalstrahlen infolge der Erzeugung von Strahlungsenergie der Serienlinien ist um so größer, je größer die Anfangsgeschwindigkeit der Kanalstrahlen ist. Denn mit wachsender kinetischer Energie können mehr und mehr Wellen von kürzerer Länge zur Emission kommen; ihre Strahlungselemente werden in umgekehrtem Verhältnis zur Länge größer. Außerdem können bei genügender Steigerung der kinetischen Energie durch einen Resonanzstoß für die einzelne Serienlinie zwei oder mehr Strahlungselemente erzeugt werden. In der Tat hat sich bei Wasserstoff nach meinen und Paschens Beobachtungen ergeben, daß die Differenz zwischen der maximalen aus dem Doppler-Effekt berechneten kinetischen Energie und der aus dem Kathodenfall berechneten Energie um so größer ist, je größer der Kathodenfall ist.

Weiter ist zu erwarten, daß diese Differenz für eine Art von Atomionen um so größer sich ergibt, je größer der Strahlungskoeffizient oder die Zahl der langwelligen Serienlinien der betreffenden Atomionen ist. So dürfte man jene Differenz für Natrium-, Kalium- und Helium-Kanalstrahlen größer finden als für Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Kanalstrahlen bei gleichem Kathodenfall.

§ 6. Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Geschwindigkeit im Serienspektrum der Kanalstrahlen. — Gleiche Werte von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ verschiedener Linien einer Serie im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen entsprechen gleichen Geschwindigkeiten der Strahlungsträger. Indem wir im Doppler-Effekt für gleiche Geschwindigkeiten $\left(c\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$ die Intensitäten (E_λ) verschiedener Serienlinien in einem willkürlichen Maße messen und die Verhältnisse $E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$, $E_{\lambda_2}/E_{\lambda_3}$ . . . für die verschiedenen Geschwindigkeiten bilden, können wir experimentell feststellen, ob die Intensitätsverteilung im Serienspektrum der Kanalstrahlen eine Funktion der Geschwindigkeit ist.

Paschen glaubt aus seinen Beobachtungen folgern zu können, daß diese Intensitätsverteilung

unabhängig von der Geschwindigkeit ist, daß also $E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$ konstant ist. Ich dagegen habe aus meinen und auch aus Paschens Beobachtungen folgern zu dürfen geglaubt, daß für $\lambda_1 > \lambda_2$ das Verhältnis $E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$ mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen kleiner wird.

Die hier entwickelte Theorie gestattet über die Abhängigkeit des Verhältnisses $E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$ folgende Aussage. Im stationären Zustand dürfen wir die Strahlungsintensität einer Serienlinie in der Translationsrichtung proportional der Zahl der Kanalstrahlenteilchen N, proportional der Zahl z der Resonanzstöße in der Zeiteinheit und proportional $h_0 \cdot n$ setzen, solange $\Delta\lambda < \Delta\lambda_{k_2}$ ist. Es ergibt sich demnach

$$\frac{E_{\lambda_1}}{E_{\lambda_2}} = \frac{N z_1 n_1 h_0}{N z_2 n_2 h_0} = \frac{z_1 n_1}{z_2 n_2}.$$

Nach Paschen müßte $\frac{z_1}{z_2}$ unabhängig von der Translationsgeschwindigkeit der Kanalstrahlen sein. Dies ist aber nach der kinetischen Theorie nicht der Fall; vielmehr nimmt dieses Verhältnis und darum auch $E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$ mit wachsender Geschwindigkeit ab.

Die Abhängigkeit der Zahl der Resonanzstöße von der Geschwindigkeit führt zu einer Folgerung über die Möglichkeit einer Lichtemission durch die von radioaktiven Elementen ausgesandten α-Strahlen selbst, die wir ja als schnelle Kanalstrahlen zu betrachten haben. Die größte Stoßdauer kommt für diese dann vor, wenn sie ein Atom zentral durchlaufen. Setzen wir dessen Durchmesser gleich 10^{-8} cm, die Geschwindigkeit der α-Strahlen gleich 10^9 cm sec^{-1}, so ergibt sich für die größte Stoßdauer $T = 10^{-17}$ sec; soll ein solcher Stoß eine Serienlinie des α-Teilchens durch Resonanz zur Emission bringen, so muß diese eine Wellenlänge von $3 \cdot 10^{-7}$ cm $= 0{,}003\ \mu$ haben. Solange demnach die Geschwindigkeit der α-Strahlen nicht beträchtlich unter 10^9 cm sec^{-1} gesunken ist, kann man an ihnen im photographierbaren Spektrum keine Lichtemission beobachten.

§ 7. Erregung von ruhender Intensität der Serienlinien durch Kathodenstrahlen. — In den vorausgehenden Abschnitten haben wir den Mechanismus der Erzeugung der bewegten Intensität von Serienlinien behandelt, die im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen beobachtet werden kann. Nun beobachtet man im Spektrum der Kanalstrahlen neben der bewegten Intensität auch die scharfen Linien einer ruhenden Intensität. Die von der negativen Glimmschicht und der positiven Lichtsäule bei niedriger Temperatur des Gases emittierten Serienlinien besitzen ebenfalls eine ruhende Intensität; es kann also der Träger der Serienlinien, das positive Atomion, Licht emittieren, ohne daß er selbst eine beträchtliche Translationsgeschwindigkeit besitzt.

Es läßt sich die Hypothese[1]) aufstellen, daß in den genannten Fällen die ruhenden Serienlinien durch den Stoß von Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden. Hierbei findet also eine Verwandlung von kinetischer Energie der Kathodenstrahlen in Strahlungsenergie der im Atomion gebundenen Elektronen statt. Wir können auf den Mechanismus dieser Verwandlung ebenfalls die Hypothese des Resonanzstoßes und das Plancksche Elementargesetz anwenden. Wir haben dann für das betreffende Atomion und eine ihm eigentümliche Serienlinie einen Strahlungskoeffizienten β zu definieren und erhalten dadurch die Beziehung

$$e_k \beta = h_0 n = h_0 \frac{c}{\lambda}.$$

Hierzu ist noch die Folgerung zu fügen, daß infolge der großen Verschiedenheit zwischen der Masse eines Atomions und eines Kathodenstrahls das Atomion so gut wie keine kinetische Energie durch den Stoß erhält. Wenn darum die Temperatur des Gases niedrig ist, so kann das Atomion, das von einem Kathodenstrahl getroffen wird, als ruhend betrachtet werden und darum ruht auch die von ihm nach dem Kathodenstrahl-Stoß emittierte Intensität einer Serienlinie.

Gemäß der obigen Formel kann auch die ruhende Intensität einer Serienlinie nur dann durch einen Kathodenstrahl zur Emission gebracht werden, wenn die kinetische Energie oder die Geschwindigkeit des Kathodenstrahles oberhalb eines für das Atomion und seine Serienlinie charakteristischen Schwellenwertes liegt, wie ich übrigens bereits an früherer Stelle[2]) gefolgert habe.

Der Strahlungskoeffizient β muß wenigstens für Wasserstoff, Helium, Quecksilber und die Alkalien beträchtlich größer sein als der Strahlungskoeffizient α für dieselben Elemente. Denn die maximale kinetische Energie der Kathodenstrahlen in der positiven Lichtsäule in diesen Gasen ist kleiner als $3 \cdot 10^{-11}$ Erg, der Schwellenwert der kinetischen Energie der Kanalstrahlen in diesen Gasen dagegen muß größer sein als $3 \cdot 10^{-10}$ Erg, wenn bewegte Intensität zur Emission kommen soll. Der Stoß der Kathodenstrahlen ist also für die Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlung vorteilhafter als der Stoß der Kanalstrahlen. Der Grund hierfür liegt, wie ich bereits früher[3]) gezeigt habe, in der Verschiedenheit der Massen der beiden Teilchenarten.

Während in Wasserstoff und noch mehr in Helium, in Dampf von Quecksilber und von

1) J. Stark, diese Zeitschr. **8**, 397, 1907.
2) J. Stark, diese Zeitschr. **5**, 57, 1903.
3) J. Stark, Ann. d. Phys. **14**, 509, 1904.

Alkalien die langsamen Kathodenstrahlen in der positiven Lichtsäule eine beträchtliche ruhende Intensität der Serienlinien zur Emission bringen, ist die Emission der Serienlinien von Stickstoff und Kohlenstoff in der positiven Lichtsäule bei niedriger Temperatur kaum merkbar. Hieraus ist zu schließen, daß ebenso wie der Strahlungskoeffizient α auch der Strahlungskoeffizient β für die erste Gruppe von Elementen beträchtlich größer ist als für die zweite Gruppe.

Es sei noch ein oberer Grenzwert des Strahlungskoeffizienten β in einem Spezialfall unter der Annahme berechnet, daß die D-Linien in der positiven Säule bereits von Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden, welche einen Kathodenfall von 10 Volt frei durchlaufen haben, also eine kinetische Energie von 10^{-11} Erg. besitzen. Hieraus berechnet sich für die D-Linien $\beta < 0{,}33$.

§ 8. Die thermodynamische Emission von Serienlinien. — Die zwei im Vorstehenden betrachteten Fälle der Emission von Serienlinien infolge des Stoßes von Kanal- oder Kathodenstrahlen stellen die einfachsten Fälle der Verwandlung von kinetischer in Strahlungsenergie dar. Im ersten Falle können die gestoßenen materiellen Teilchen als ruhend betrachtet werden im Verhältnis zu den stoßenden Kanalstrahlen, im zweiten Falle die gestoßenen Atomionen im Verhältnis zu den stoßenden Kathodenstrahlen. In beiden Fällen liegen die Geschwindigkeiten oder kinetischen Energien der stoßenden Teilchen zwischen Null und einer bekannten oberen Grenze.

Bei der thermodynamischen Emission von Serienlinien findet ebenfalls eine Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlungsenergie statt. Darum ist zu erwarten, daß zwischen der thermodynamischen Emission und der Emission der bewegten Intensität der Serienlinien bei den Kanalstrahlen ein gewisser Parallelismus besteht. Hierauf habe ich bereits an anderer Stelle[1]) hingewiesen, indem ich lediglich die thermisch ungeordnete Bewegung der Atomionen und die daraus resultierende Emission von bewegter Intensität der Serienlinien ins Auge faßte. Zur Ergänzung ist zu bemerken, daß bei der thermischen Emission der Serienlinien nicht bloß der Fall des Stoßes bewegter Atomionen gegen andere Teilchen, sondern auch der Fall des Stoßes bewegter anderer Teilchen gegen Atomionen zu berücksichtigen ist, und zwar können diese anderen Teilchen entweder chemische Gasmoleküle oder freie negative Elektronen (Kathodenstrahlen) sein. Die Strahlungskoeffizienten für die Verwandlung von kinetischer Energie in Strahlungsenergie von Serienlinien behalten auch in diesem komplizierten Falle ihre Bedeutung. Es ist zu beachten, daß sie charakteristisch sind für das strahlende Atomion und die Teilchen, mit welchen es zusammenstößt.

Gemäß der obigen Darlegungen hängt die thermische Emission einer Serie außer von der Temperatur (mittleren kinetischen Energie) ab von ihren Strahlungskoeffizienten α und β. Bei Steigerung der Temperatur von Null ab kann angenähert erst beim Überschreiten eines bestimmten Wertes der Temperatur (mittleren kinetischen Energie) die Emission einer Serie beträchtlich werden. Und zwar beginnt erst die Emission infolge des Stoßes der freien Elektronen, da der Strahlungskoeffizient β größer ist als die Strahlungskoeffizienten α_1, α_2 ... des betreffenden Atomions. Je kleiner der Strahlungskoeffizient einer Serie ist, desto höher muß die Temperatur gesteigert werden, um sie zur Emission zu bringen.

Infolge der ungeordneten thermischen Bewegung wird eine Serienlinie zweiseitig gemäß dem Dopplerschen Prinzip verbreitet. Emittiert ein Atomion gleichzeitig mehrere Serien, so erscheint bei geringer Schichtdicke, wie leicht zu verstehen ist, diejenige Serie stärker verbreitert, welche größere Strahlungskoeffizienten hat.

Das Intensitätsverhältnis der Glieder einer Serie ist bei der thermodynamischen Strahlung eine Funktion der Temperatur ebenso wie das Verhältnis der zugehörigen Zahlen der Resonanzstöße.

Die Verwandlung von thermischer Energie an den Atomionen in Strahlungsenergie liefert gemäß dem Vorstehenden ein diskontinuierliches Serienspektrum, für welches das Kirchhoffsche Gesetz gilt. Die Verwandlung von thermischer Energie der freien Elektronen in Strahlungsenergie liefert, wie ich bereits an einer früheren Stelle[1]) dargelegt habe, ein kontinuierliches Spektrum. Die letztere Folgerung hat Anderson[2]) in einer interessanten Beobachtung über die Leitfähigkeit und Emission der Oxyde seltener Erden bestätigt.

§ 9. Die Emission der Serien der Alkalien in der Bunsenflamme. — Die Beobachtung des Doppler-Effektes an den Hauptserienlinien bei Kalium-, Lithium- und Natrium-Kanalstrahlen macht es zweifellos, daß die Träger der Hauptserien der Alkalien positive Atomionen sind. Die hier gezogenen Folgerungen auf Grund des Planckschen Elementargesetzes lassen die Frage entscheiden, ob es überwiegend die freien negativen Elektronen (Kathodenstrahlen), sind, welche durch ihren Stoß die Serien der Alkalien in der Bunsenflamme zur Emission bringen. Da uns für die D-Linien

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**, 431, 1906.

1) J. Stark, diese Zeitschr. **5**, 57, 1903; Ann. d. Phys. **14**, 507, 1904.

2) J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **24**, 84, 1907.

die Strahlungskoeffizienten α und β der Größenordnung nach bekannt sind, so können wir für sie folgende Rechnung durchführen.

Die absolute Temperatur der Bunsenflamme setzen wir gleich 2000°. Die mittlere kinetische Energie eines Teilchens beträgt demnach in der Bunsenflamme $4 \cdot 10^{-13}$ Erg. Damit die *D*-Linien durch den Stoß eines bewegten Natriumions zur Emission gebracht werden können, muß dessen kinetische Energie gemäß § 2 größer sein als $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ Erg. Damit die *D*-Linien durch den Stoß eines freien negativen Elektrons zur Emission gebracht werden sollen, kann dessen kinetische Energie gemäß § 7 kleiner sein als 10^{-11} Erg. Aus dem Vergleich der drei vorstehenden Zahlen können wir folgern, daß in der Bunsenflamme die Quelle der Strahlungsenergie der *D*-Linien und allgemein der Serienlinien der Alkalien überwiegend die kinetische Energie der freien negativen Elektronen (Kathodenstrahlen) sein muß.

Hieraus ergibt sich eine weitere interessante Folgerung. Haben wir in der Bunsenflamme eine bestimmte Konzentration beispielsweise von Lithiumionen und zunächst eine entsprechende angenähert gleich große Konzentration von freien Elektronen, so werden wir entsprechend der Zahl der Zusammenstöße der beiden Teilchenarten in der Zeiteinheit eine gewisse Strahlungsintensität der Lithiumlinien erhalten. Diese Strahlungsintensität muß merkbar erhöht werden, wenn wir neben Lithium in die Bunsenflamme ein Alkali einführen, welches stärker als Lithium elektrisch dissoziiert wird, wenn wir also die Konzentration der die Strahlung erregenden negativen Elektronen erhöhen. Nun verhalten sich nach H. A. Wilson die Leitfähigkeiten der Bunsenflamme bei Einführung von *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl* wie 1,29 : 3,49 : 21,0 : 41,4. Die entsprechenden Konzentrationen der negativen Elektronen dürfen wir diesen Zahlen proportional setzen. Gemäß unserer Theorie muß also die Strahlenintensität eines jeden Alkalimetalles in irgendeiner Serienlinie erhöht werden, wenn ein in der obigen Reihe an späterer Stelle stehendes Alkalimetall in gleicher Konzentration in die Bunsenflamme eingeführt wird. Das ist nach einer Beobachtung von F. Kurlbaum und G. Schulze[1]) in der Tat der Fall; sie definieren die beobachtete Erhöhung der Strahlungsintensität einer Serienlinie durch eine (scheinbare) Erhöhung der Temperatur der Bunsenflamme. Die nachstehende Tabelle ist ihrer Mitteilung entnommen. Die Forderung der gleichen Konzentration dürfte in ihren Beobachtungen nur angenähert erfüllt gewesen sein; daher rührt wohl die scheinbare Ausnahme des *RbCl* von der theoretischen Folgerung.

1. Einstellung auf die Lithiumlinie, Bunsenbrenner.

LiCl rein	*LiCl* mit *NaCl*	*LiCl* mit *RbCl*	*LiCl* mit *KCl*
1687	1721	1738	1749° C

2. Einstellung auf die Natriumlinie, Bunsenbrenner.

NaCl rein	*NaCl* mit *LiCl*	*NaCl* mit *RbCl*	*NaCl* mit *KCl*
1655	1655	1689	1690° C

3. Einstellung auf die Rubidiumlinie, Wasserstoffflamme.

RbCl rein	*RbCl* mit *LiCl*	*RbCl* mit *NaCl*	*RbCl* mit *KCl*
1965	1963	1966	1963° C

Greifswald, 30. November 1907.

(Eingegangen 2. Dezember 1907.)

1) F. Kurlbaum u. G. Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 244, 1906.

Über gleitende Entladung (Ergänzungen).

Von Max Toepler.

Die gedrängte Zusammenstellung, welche kürzlich[1]) über gleitende Entladungsphänomene gegeben wurde, enthält außer kurzer Referierung über an anderem Orte im Laufe des letzten Jahres ausführlich veröffentlichte Beobachtungen auch eine Reihe allgemeiner Ergebnisse noch unveröffentlichter Messungen. Letztere seien wenigstens zum Teile hier nachstehend mitgeteilt.

1. Gleitende Entladung bei symmetrischer Polanordnung.

Gleitende Entladung erster Art (Versuchsanordnung der Fig. 1 oder 2 des Vortragsreferats) auf reinen Glasoberflächen bei Anordnung der Gleitfunkenpole p_1 p_2 und des Metall(Stanniol)-streifens s in der in Fig. 12a im Aufrisse gezeichneten asymmetrischen Weise habe ich früher eingehend untersucht[2]); bei plötzlicher Anlegung einer Potentialdifferenz an p_1 p_2 geht hier der ganze Prozeß der Gleitfunkenbildung (auf der Glasplattenoberseite) nur vom Pole p_1 aus, hier allein erscheint zunächst ein nach p_2 zu wachsendes Gleitbüschel, erreicht dieses den Pol p_2, so ist zwischen p_1 p_2 Kurzschluß gebildet, es erscheint ein Gleitfunken zwischen $p_1 p_2$.

Bei symmetrischer Polanordnung, wie sie Fig. 12b zeigt (Stanniolstreifen s von beiden Polen isoliert), schießt bei plötzlich an p_1 p_2 angelegter Potentialdifferenz jeweils gleichzeitig einerseits ein Büschel aus p_1 nach p_2 zu auf der Glasplattenoberfläche vor und andererseits ein zweites entgegengesetzten Vorzeichens von

1) Diese Zeitschrift **8**, 743—748, 1907 (Vortrag auf der Naturforscherversammlung 1907).

2) Vgl. besonders die Arbeit Ann. d. Phys. **21**, 193, 1906, deren Kenntnisnahme, um nicht zu Wiederholungen in vorliegender Notiz genötigt zu sein, vorausgesetzt sei.

p_2 nach p_1 zu; hier entsteht der laut knallende Gleitfunken zwischen p_1 und p_2 sobald (bei genügender Spannung) sich beide Büschel zwischen p_1 und p_2 erreichen.

Zwischen der Länge der Gleitbüschel (und somit auch Gleitfunken) im Falle asymmetrischer Zuordnung der Pole $p_1 p_2$ zum Stanniolstreifen (Fig. 12a) und demjenigen symmetrischer An-

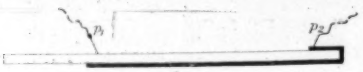


Fig. 12a.

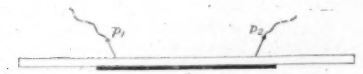


Fig. 12b.

ordnung (Fig. 12b) besteht nun ein quantitativer Zusammenhang, dessen Nachweis nachstehend erbracht sei.

Auf einer schon früher zur Messung von Gleitbüscheln und Gleitfunken mit asymmetrischer Polanordnung benutzten Glasplatte (Platte Nr. 12 der eingangs zitierten Arbeit in den Ann. d. Phys. — Stanniolstreifen 2 cm breit, Plattendicke 1,25 mm —) wurde jetzt bei symmetrischer Polanordnung die Abhängigkeit der Gleitbüschellänge und Breite von der an $p_1 p_2$ angelegten Spannung bestimmt.[1]) Es ergab sich:

Potenz der Spannung; man kann also schreiben

$$\mu \cdot f_{pos.} = P^4 = \nu \cdot f_{neg.},$$

wo μ und ν Konstanten der Glasplatte von angenähert gleichem Werte bedeuten. Man erhält nämlich

F	1,00	1,25	1,50	1,75	1,90
μ	$31{,}4 \cdot 10^4$	$31{,}1 \cdot 10^4$	$34{,}1 \cdot 10^4$	$34{,}2 \cdot 10^4$	$29{,}5 \cdot 10^4$
ν	—	$34{,}9 \cdot 10^4$	$36{,}2 \cdot 10^4$	$38{,}3 \cdot 10^4$	$32{,}8 \cdot 10^4$

Schreibt man nun wie früher bei der gleichen Platte für die Länge f positiver Gleitbüschel bei asymmetrischer Polanordnung

$$\alpha \cdot f = P^4,$$

so ist nach dem ganzen Mechanismus der Gleitbüschelbildung zu erwarten, daß

$$\mu = 16 \cdot \alpha$$

sein muß; die das Wachsen des Gleitbüschels bedingende Potentialdifferenz zwischen p_1 und dem rückseitigen Streifen ist ja bei symmetrischer Polanordnung nur die Hälfte der an $p_1 p_2$ gelegten Spannung.

Nun war für die benutzte Platte (Nr. 12) früher $\alpha = 22 \cdot 10^3$ gefunden, also würde man μ zu $35 \cdot 10^4$ errechnen, während die Beobachtung als Mittel der Angaben von Tabelle I den Wert von μ zu $32 \cdot 10^4$ ergibt.[1])

Vorausberechnung und Beobachtung führen also zu demselben Resultate: Bei der gleichen an $p_1 p_2$ angelegten Potentialdifferenz erhält man auf der gleichen Platte bei symmetrischer Polanordnung Gleitbüschel, deren Länge nur ein Sechzehntel derjenigen bei asymmetrischer Polan-

Tabelle I.

Primärfunkenlänge F in cm.	0,75		1,00		1,25		1,50		1,75		1,90	
Spannung an $p_1 p_2$ in Kilovolt	25,2		32,6		39,7		46,4		52,8		56,5	
	pos. Büschel	neg. Büschel	pos. Büschel	neg. Büschel	pos. Büschel	neg. Büschel	pos. Büschel	neg. Büschel	pos. Büschel	neg. Büschel	pos. Büschel	neg. Büschel
Büschelbreite durch Luft in cm	—	1,45 (4)	1,6 (2)	1,8 (2)	1,75 (4)	1,87 (4)	1,80 (8)	1,87 (8)	2,05(10)	2,0 (10)	2,2 (8)	2,34 (9)
Büschelbreite gleitend in cm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5 (2)	5,6 (2)
Büschellänge durch Luft in cm	2,1 (4)	1,7 (4)	2,5 (1)	2,4 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—
Büschellänge gleitend in cm	—	—	3,6 (1)	—	8,0 (4)	7,1 (4)	13,6(10)	12,8(10)	22,7 (5)	20,3 (5)	34,5 (5)	31,0 (5)

Die Tabellenangaben zeigen zunächst: der Unterschied der Dimensionen des jeweils gleichzeitig erhaltenen positiven und negativen Büschels ist nur gering.

Ferner ergibt sich: Die Länge gleitender Büschel ist bei symmetrischer Polanordnung (ganz wie bei asymmetrischer gefunden war) proportional der vierten

1) Die Büschelgestalt wurde hierzu, wie früher, durch schwaches Bestäuben der Platte mit Schwefel-Mennigepulver fixiert. Bezüglich des genauen Sinnes der Bezeichnungen „durch Luft" und „gleitend" ist die zitierte Arbeit Ann. d. Phys. **21**, 202, 1906 nachzulesen oder auch das hierüber im Vortragsreferate kurz Angegebene. In Tabelle I ist auch, wie früher, je die Zahl der Einzelbeobachtungen, deren Mittel angegeben ist, in Klammern mitvermerkt.

ordnung beträgt; die für bestimmte Spannung zu erhaltende größte Gleitfunkenlänge wird somit rund ein Achtel derjenigen bei asymmetrischer Anordnung.

II. Über die Größe der sog. elektrischen Rose.

Vergrößert man für irgendeine der benutzten Polanordnungen (symmetrische oder asymmetrische) die Breite des Stanniolstreifens mehr und mehr, so wird auch das zunächst nur

1) Genau genommen wären bei der Mittelziehung die einzelnen Daten nach der in Tabelle I gleichfalls angegebenen Zahl der zugrunde liegenden Beobachtungen zu bewerten; dann erhält man als Mittel $\mu = 32{,}6 \cdot 10^4$.

durch ein einziges, nur in Richtung des Streifens langhin sich erstreckendes schmales Gleitbüschel geladene Gebiet, die Gleitbüschelfläche, etwas breiter. Bei hinreichender Breite des Streifens bilden sich dann aber vom Pole aus mehrere Gleitbüschel nebeneinander aus. Bei noch größerer Streifenbreite wird schließlich die Fläche rings um den Pol allseitig angenähert gleichweit geladen. Es entsteht die (den oder die Pole nahe konzentrisch umgebende) vielfach ausgezackte geladene Kreisfläche der sog. elektrischen Rose.

Es ist nun, wie nachgewiesen, in Annäherung die mit bestimmter Spannung von einem Gleitbüschel erreichte Länge proportional der mittleren Kapazität der Bahnlängeneinheit; auf der gleichen Platte werden also Gleitbüschel mit breiterer Ladungsfläche zugleich länger werden. Dies sieht man in der Tat an den einzelnen Gleitbüscheln jeder elektrischen Rose; der Rosenradius ist im allgemeinen am größten an den Stellen, wo das ladende Gleitbüschel zugleich durch Zufall besonders große Breitenausbildung gewann.

Es seien für bestimmte Polanordnung auf derselben Platte Streifen von verschiedener Breite nacheinander aufgeklebt und jedesmal für die gleiche Spannung die größte und kleinste Gleitfunkenlänge unter einer bestimmten Zahl von Versuchen gemessen. Man erhält dann ein Diagramm wie das in Fig. 13 dargestellte.

Die Fig. 13 zeigt, daß auf schmalsten Streifen zunächst nur relativ kleine Gleitlängen erzielt werden, dann auf breiteren Streifen

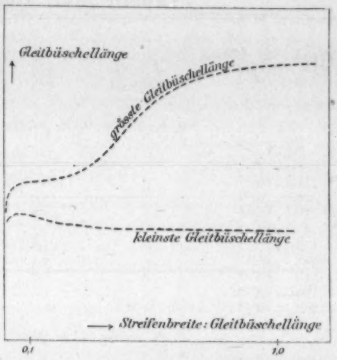


Fig. 13.

Längen, die von der Streifenbreite fast unabhängig sind. Dann sieht man, wie bei gleichzeitiger Ausbildung mehrerer Büschel die mittlere Länge zunächst etwas abnimmt. Zugleich aber beginnt (mit diesem gleichzeitigen Auftreten mehrerer Büschel), deren Länge je nach der zufälligen Breite immer größeren Schwankungen ausgesetzt zu sein. Im Grenzfalle (elektrische Rose) sind schließlich Schwankungen des Rosenradius im Verhältnisse 1 : 2 etwas Häufiges.

Da es von Interesse sein kann, für eine bestimmte Glasplatte möglichst viele verschiedenartigste Messungsdaten zu besitzen, so

Tabelle II.

An $p_1 p_2$ gelegte Spannung	F in cm	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75
	Kilovolt	17,1	25,2	32,6	39,7	46,4	52,5
Rose, Fall a, Funkenlänge zwischen $p_1 p_2$ in cm		1,7	2,6	3,6	4,6	5,6	6,4
Funkenlänge frei in Luft zwischen Spitzen $p_1 p_2$ in cm		1,7	2,4	3,3	4,2	5,0	5,8
Rose, Fall b,	+ Rosenradius direkt in cm	1,1	1,6	2,1	2,6	3,2	—
	+ Rosenradius gleitend in cm	—	—	—	—	4,5 bis 8	7 bis 12
	— Rosenradius direkt in cm	0,7	1,1	1,6	2,2	2,8	—
	— Rosenradius gleitend in cm	—	—	—	—	4,5 bis 5,5	5 bis 10
Gleitbüschellänge auf 2 cm Streifen, symmetrische Polanordnung	+ Büschel direkt in cm	1,1	1,7	2,1	2,6	3,4	4,2
	+ Büschel gleitend in cm	—	—	—	—	4,6	8,0
	— Büschel direkt in cm	0,7	1,2	1,5	2,2	2,9	3,7
	— Büschel gleitend in cm	—	—	—	—	4,1	5,8
Rose, Fall c	Rosenradius direkt in cm	0,8	1,2	1,5	2,0	2,7	—
	Rosenradius gleitend in cm	—	—	2,1	4,6	8,9	13,5
Gleitbüschelbreite auf 2 cm Streifen, symmetr. Polanordn.	Büschel direkt in cm	1,8	2,2	2,6	3,1	3,2	—
	Büschel gleitend in cm	—	—	—	4,8	9,1	15,3
Rose, Fall d	+ Rosenradius direkt in cm	2,0	3,0	—	Plattenbreite genügt nicht zu weitergehenden Messungen.		
	+ Rosenradius gleitend in cm	—	4 bis 9	12 bis 26			
	— Rosenradius direkt in cm	2,0	—	—			
	— Rosenradius gleitend in cm	—	4 bis 8	12 bis 24			
Gleitbüschellänge auf 2 cm Streifen, asymmetr. Polanordnung	+ Büschel direkt in cm	2,9	4,1	4,6	—	—	—
	+ Büschel gleitend in cm	—	7,6	15,0	38,9	64,2	110
	— Büschel direkt in cm	2,1	4,1	—	—	—	—
	— Büschel gleitend in cm	—	—	8,2	26,9	52,1	89

Tabelle IIIa. -Trogbreite 1,0 cm; Trogtiefe 6,0 cm.

Leitfähigkeit der Lösung ($H_g = 10630$)	F in cm / Kilovolt	Gleitbüschellänge in cm bei 0,25 / 8,8	0,50 / 17,1	0,75 / 25,2	1,00 / 32,6	1,25 / 39,7	1,50 / 46,4	1,75 / 52,8
1. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 20000 cm.								
2,3 . 10−6		—	1,8	4,1	6,2	16,2	32,2	48
8,3 . 10−6		—	3,9	9,4	23,0	40,7	57,3	—
11,9 . 10−6		—	4,2	12,8	25,5	44,1	66	87,4
20,7 . 10−6		1,0	5,5	15,8	28,0	50,9	74,6	94,3
39,7 . 10−6		2,3	11	21,5	37	56,5	77	91
91,7 . 10−6		2,3	9,5	20,5	33,5	52	69,5	—
458 . 10−6		2,6	8,2	16,7	26,2	36,4	47,1	53,4
1345 . 10−6		3,5	7	12	15	20	24	28
4310 . 10−6		1,8	5,5	9,6	13,8	17,3	20,4	22,9
16100 . 10−6		1,0	2,7	5,1	7,3	9,4	11,3	12,6
73500 . 10−6		—	1,0	1,8	2,5	2,9	3,4	3,8
2. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 40000 cm.								
1345 . 10−6		4,0	9	16	21	28	33	—
3. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 57000 cm.								
2,3 . 10−6		—	1,4	4,4	8,6	15,5	32,7	55,5
2,5 . 10−6		—	1,9	5,0	9,0	—	—	—
8,3 . 10−6		—	4,2	14,5	27,5	48,9	74,7	—
11,9 . 10−6		—	6,0	15,9	33,4	59,2	87	—
19,2 . 10−6		1,2	5,8	19,7	38,6	66,2	103	—
21,5 . 10−6		1,5	7,2	21,6	41,1	69,0	—	—
39,8 . 10−6		2,5	15	31	55	85	—	—
91,7 . 10−6		2,5	14,0	29	50,5	74,5	104	—
458 . 10−6		—	14,3	26,9	42,5	59,2	74,1	83,3
1345 . 10−6		4,5	10	18	24	32	39	—
4310 . 10−6		2,5	9,5	15,2	22,1	27,7	33,6	38,1
16100 . 10−6		1,9	5,8	9,8	13,4	16,3	19,0	21,7
73500 . 10−6		1,1	1,7	2,8	4,1	5,4	6,5	7,4
4. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 228000 cm.								
3,3 . 10−6		0,8	2,2	8,0	—	—	—	—
39,8 . 10−6		3,9	22,5	49	—	—	—	—
67,0 . 10−6		7,5	30,5	60,5	—	—	—	—
91,7 . 10−6		5,5	25,0	56	—	—	—	—
213000 . 10−6		0	11,6	16,7	21,4	—	—	—
5. p_1 Kathode, d. h. negative Gleitbüschel; Batteriekapazität 228000 cm.								
67,0 . 10−6		3,0	16,5	39	—	—	—	—

Tabelle IIIb. Trogbreite 1,0 cm; Trogtiefe 2,0 cm.

1. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 20000 cm.								
27,6 . 10−6		2,5	12,7	27,6	47,0	70,6	90,6	—
39,8 . 10−6		4,0	15,5	30,5	44	—	—	—
67,0 . 10−6		5,5	17,0	30,5	45,0	60,0	74,5	83
91,7 . 10−6		3,9	13,5	26,0	39	54	—	—
1345 . 10−6		4,0	8	15	19	22	—	—
2. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 57000 cm.								
26,4 . 10−6		3,5	15,9	36,7	62	93	—	—
39,8 . 10−6		5,5	19,5	38	—	—	—	—
67,0 . 10−6		7,3	24,5	45	66,5	86	103	—
91,7 . 10−6		6,0	20,9	39,5	59	—	—	—
1345 . 10−6		5	12	23	29	34	—	—
3. p_1 Anode, d. h. positive Gleitbüschel; Batteriekapazität 228000 cm.								
3,3 . 10−6		2,0	8,5	23	—	—	—	—
8,6 . 10−6		3,7	15	37	—	—	—	—
39,8 . 10−6		10,0	40,5	73	—	—	—	—
67,0 . 10−6		13,5	45	77,5	—	—	—	—
91,7 . 10−6		10,5	38,5	73,5	—	—	—	—
4. p_1 Kathode, d. h. negative Gleitbüschel; Leitfähigkeit 67,0 . 10−6 ($H_g = 10630$).								
Batteriekapazität 20000 cm		3,0	11,0	21,5	34,5	48,5	63,0	74
„ 57000 cm		4,2	16	33	52	72	92	—
„ 228000 cm		8,5	32,0	59	—	—	—	—

seien umstehend in Tabelle II Messungen für eine schon öfters zu Bestimmungen benutzte Glasplatte[1]) zusammengestellt.

Die allgemeine Versuchsanordnung war die von Fig. 1 des Vortragsreferats. Man kann folgende Fälle unterscheiden:

a) Beide Pole stehen frei auf derselben Seite einer unbelegten Platte; Gleiten findet hier nicht statt; der Rosendurchmesser ist etwa gleich dem Durchmesser der Streifenentladung, welche ohne Platte die Pole im Raume umgeben würde. Die Funkenlänge ist also etwa gleich der Funkenlänge zwischen zwei Spitzen frei im Raume;

b) beide Pole stehen frei auf derselben Seite einer rückwärts voll belegten, von den beiden Polen isolierten Fläche; der Rosendurchmesser oder die Gleitfunkenlänge ist gleich bis doppelt so groß als zwischen zwei Polen auf isoliertem Streifen (vorangehend unter I ausführlich behandelter Fall);

c) Rose um zwei auf beiderseits unbelegter Platte einander auf den beiden entgegengesetzten Plattenseiten gegenüberstehende Pole; der Rosenradius ist derselbe oder größer als die größte Büschelbreite bei schmalem Belegstreifen;

d) elektrische Rose um einen auf rückseits völlig belegter, mit p_2 verbundenen Glasfläche aufliegenden Pol p_1. Der Rosenradius ist gleich bis doppelt so groß als die Funkenlänge längs Streifenbelag (unsymmetrische Polanordnung, Fall a des Vortragsreferats).

Ganz analoge Gesetze wie für die Größe der elektrischen Rose um einen Punktpol gelten auch für die Breite der sog. Sprühzone an Belegen von Leydener Flaschen u. dgl. Vor allem tritt auch hier scharf das Umschlagen der Bildung der Sprühzone durch Leuchtfäden in die durch Gleitbüschel hervor und eine damit korrespondierende Änderung in den Wachstumsgesetzen.

III. Messungen über gleitende Entladung auf Flüssigkeitsoberflächen.

Im folgenden habe ich den wesentlichen Teil meiner Messungsergebnisse über obengenannten Gegenstand in wenigen, möglichst gedrängten Tabellen zusammengestellt. Die allgemeinen Folgerungen, welche aus diesem Messungsmateriale zu ziehen waren, sind in dem Vortragsreferate schon gezogen.

Bei der Batteriekapazität bis 60000 cm konnte die Schaltung der Fig. 1a (siehe Vortragsreferat) angewandt werden, darüber hinaus mußte die im übrigen weniger günstige der Fig. 1b wegen mangelnder weiterer Leydener Flaschen benutzt werden. Die Polanordnung $p_1 p_2$ und die Gleitbahn war die in Fig. 6 angegebene, wozu vielleicht noch zu bemerken ist, daß der Pol p_1 um 5 cm vom einen Flüssigkeitsende abstand und die Entfernung der Pole $p_1 p_2$ voneinander stets 110 cm betrug.

Der dritte Beobachtungssatz der Tabelle ist z. T. in Fig. 7 des Vortragsreferats dargestellt.

Nachfolgende Tabellen mögen schließlich noch den Einfluß der Trogtiefe auf die Gleitbüschellänge und zwar bei genügender und bei ungenügender Kapazität zeigen.

Tabelle IV.

Trogbreite 1,0 cm; Leitfähigkeit der Lösung $11{,}4 \cdot 10^{-6}$ ($Hg = 10630$); Batteriekapazität 228000 cm.

Trogtiefe	F in cm Kilovolt	0,30 10,5	0,60 20,4	0,90 29,7
1,0 cm		14,5	37	—
1,5 cm		8,6	31,0	55,4
2,5 cm		6,9	24,5	50,9
5,0 cm		2,5	11,6	28,5
7,5 cm		1,95	7,0	17,9

Tabelle V.

Trogbreite 5,0 cm; Leitfähigkeit der Lösung $200 \cdot 10^{-6}$ ($Hg = 10630$); Batteriekapazität 200000 cm.

Trogtiefe	F in cm Kilovolt	0,10 4,5	0,30 10,5	0,50 17,1	0,70 23,6	0,90 29,7
0,17 cm		4	15	23	—	—
0,58 cm		4	14	24	35	48
0,99 cm		4	12	24	35	44
1,40 cm		3	12	23	33	43
1,82 cm		4	12	22	31	39

Die Werte der ersteren Tabelle sind im Vortragsreferate Fig. 8 dargestellt.

Bemerkenswert ist, daß auf recht gutleitenden Flüssigkeiten schon mit den benutzten, ja noch nicht allzu großen Kapazitäten immer noch recht lange Gleitfunken zu erhalten sind; so (vgl. Tabelle IIIa unter 4) auf fast konzentrierter Kochsalzlösung mit 228000 cm Batteriekapazität bei 32,6 Kilovolt noch 21 cm lange Gleitbüschel. Es erscheint hiernach nicht ausgeschlossen, daß man mit hinreichenden Kapazitäten sogar auf Metallen noch Gleitfunken wird erzwingen können.

(Eingegangen 13. November 1907.)

1) Glasplatte Nr. 8 der Abhandlungen Ann. d. Phys. 21, 193, 1906 und Isis, Dresden, S. 18, 1907.

Über eine Methode, um die Entladungen von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecken regelmäßiger zu gestalten.

Von W. Eickhoff.

Beim Arbeiten mit Kondensatorkreisen, die eine Funkenstrecke enthalten, kann es außerordentlich störend sein, daß die Funken, trotz

gut arbeitenden Unterbrechers, z. B. Quecksilberstrahlunterbrecher und sorgfältig behandelter Funkenstrecke, unregelmäßig einsetzen.

Die Tatsache, daß in der Literatur häufig über diese Erscheinung geklagt wird und daß man manchen Messungen ansieht, daß sie unter diesem Übelstand litten, berechtigt zu der Annahme, daß eine sehr einfache Anordnung, die in der Starkstromtechnik (für Hörnerblitzableiter) und gelegentlich, wie es scheint, auch in der drahtlosen Telegraphie verwendet wurde, um diesen Übelstand aufzuheben, nicht allgemein bekannt ist.

Die Anordnung besteht in einem zugespitzten Drahte etwa von der Form Fig. 1, der am besten mit der negativ geladenen Seite der Funkenstrecke verbunden wird.

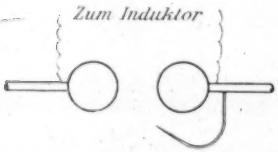


Fig. 1.

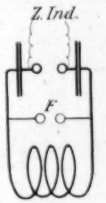


Fig. 2.

Wählt man die Entfernung der Spitze richtig, so läßt sich erreichen, daß die Funken zwischen den Kugeln in derselben Weise übergehen, wie ohne Vorhandensein der Spitze, daß ferner die Spannung, bei welcher der Funke überschlägt, nicht nachweisbar sich ändert, daß aber die Regelmäßigkeit der Entladungen außerordentlich viel größer wird.

Die Anordnung ist deshalb überall dort am Platze, wo mit gedämpften Kondensatorschwingungen Messungen irgendwelcher Art (insbesondere bei größeren Funkenlängen) gemacht werden sollen.

Sie ist außerdem da angezeigt, wo die Entladungen von Kondensatorkreisen, z. B. in der Fig. 2, benutzt werden sollen, um die Wirkungen von ultraviolettem Lichte oder radioaktiven Stoffen auf eine Funkenstrecke (F in der Anordnung von Fig. 2) zu demonstrieren.

Physikal. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig, August 1907.

(Eingegangen 22. Oktober 1907.)

Über das Sprühen von Kondensatoren.

Von Gustav Benischke.

In dieser Zeitschrift **8**, 564, 1907 berichtet Herr Eickhoff über Versuche über diesen Gegenstand und erklärt die beobachteten Erscheinungen nach dem Vorgange von Fleming durch eine Vergrößerung der Kapazität des Kondensators, die durch das Sprühen bewirkt werden soll. Das Sprühen ist natürlich nichts anderes als ein Stromübergang zwischen den Belegungen, also ein Nebenschluß zum Kondensator. In der Elektrotechnischen Zeitschrift 1906, S. 693, habe ich den Einfluß eines solchen Nebenschlusses theoretisch abgeleitet und gefunden, daß eine Verschiebung und Verminderung des Strommaximums stattfindet. Ich habe auch betont, daß sowohl die aus verschiedenen Ursachen im Dielektrikum selbst auftretenden Verluste, sowie die Randentladungen (also das, was Herr Eickhoff das Sprühen nennt) unter diesen Fall gehören. Ist der Widerstand dieses Nebenschlusses konstant, so muß zwar die Resonanzkurve unschärfer, aber immer noch symmetrisch zum Strommaximum sein; verändert sich aber der Widerstand während der Entladung, wie das hier der Fall ist, so muß die Resonanzkurve unsymmetrisch werden.

Daß die genannten Erscheinungen nicht durch eine von den Randentladungen bewirkte Vergrößerung der Kapazität des Kondensators erklärt werden können, ergibt sich daraus, daß in einem einfachen Wechselstromkreis mit reiner Kapazität und Selbstinduktion durch Vergrößerung der Kapazität unter sonst gleichen Umständen eine Verminderung des Strommaximums, wie sie durch Randentladungen tatsächlich bewirkt wird, nicht eintritt. Der von Herrn Eickhoff ausgeführte Versuch: Parallelschaltung eines Hilfskondensators mit vorgeschalteter Geißlerröhre, ist nicht beweiskräftig, weil durch Parallelschaltung einer geeigneten Geißlerröhre allein, also durch Herstellung eines kapazitätsfreien Nebenschlusses, ein gleiches qualitatives Ergebnis wie durch das Sprühen erzielt worden wäre.

Daß das Sprühen häufig erst beim Eintritt der Resonanz eintritt, erklärt sich daraus, daß eben da erst die Spannung zwischen den Belegungen so groß wird, daß Entladungen aus den Rändern der Belegungen eintreten können.

Gr.-Lichterfelde b. Berlin, den 23. Oktober 1907.

(Eingegangen 24. Oktober 1907.)

Zur Erzeugung von Wechselströmen beliebiger Periodenzahl.

Von O. M. Corbino.

In dieser Zeitschrift **8**, 668, 1907 ist eine Arbeit von Herrn Reinhold Rüdenberg enthalten, in welcher über eine Methode zur Erzeugung von Wechselströmen beliebiger Periodenzahl berichtet wird.

Diese Methode ist in all ihren Einzelheiten mein geistiges Eigentum, denn bereits im Januar 1904 erschien von mir eine Veröffentlichung „Su alcune applicazioni di una proprietà delle dinamo in serie" („Über einige Anwendungen einer Eigenschaft in Reihe geschalteter Dynamos") in L'Elettricista (Rom), in den Atti dell' Associazione Elettrotecnica Italiana, und im Auszug in Éclairage Électrique 39, 425, 1904 (Juni).

Aus einer weiteren Mitteilung, die ich im September dieses Jahres an L'Elettricista eingesandt habe, geht hervor, daß ich bereits die Anordnung ausgeführt und Ströme von doppelt so hoher Periodenzahl wie Herr Rüdenberg erhalten habe, immer aber von sehr niedriger; daß ich aber schon seit langer Zeit auf dem richtigen Wege bin, mit dieser Anordnung Ströme von viel höherer Periodenzahl zu erhalten, wozu seitens des Herrn Rüdenberg noch gar kein Versuch gemacht worden ist. Allein dadurch, daß ich infolge dieser Versuche die weniger interessanten Versuche mit niedrigen Periodenzahlen später in Angriff genommen habe, ist mir Herr Rüdenberg mit seinen mit den meinen gleichzeitigen, wenn auch weniger ansehnlichen Ergebnissen zuvorgekommen. —

Wenn der genannte Verfasser auf Seite 671 den Gedanken ausspricht: „Ein gesonderter Antriebsmotor ist zum Betriebe nicht erforderlich, man kann dieselbe Dynamo gleichzeitig als Motor mit Gleichstrom und als Generator für Wechselstrom laufen lassen, wobei eine Trennung der beiden Stromarten durch eingeschaltete Selbstinduktionsspulen und Kapazitätszellen leicht zu bewirken ist", so vergißt er, daß eine Dynamo in Serie, um die vorgesehenen Erscheinungen zu liefern, in dem Sinne umlaufen muß, in welchem sie als Dynamo arbeitet, daß sie dagegen im entgegengesetzten Sinne umläuft, wenn sie als Motor mit Hilfsgleichstrom arbeitet. Der Hilfsmotor ist also unerläßlich. Der Verfasser würde das bemerkt haben, wenn er den geplanten Versuch ausgeführt hätte.

Ebenso wird er beim Versuch finden, daß, wo er bisher erst 70 Perioden in der Sekunde erhalten hat, es etwas gewagt ist, die Ansicht auszusprechen, daß „diese Art der asynchronen Wechselstrommaschinen für hervorragend geeignet" zu erachten sei, „Hochfrequenzströme zu liefern, wie sie z. B. bei der drahtlosen Telegraphie Verwendung finden".

Was mich betrifft, so habe ich die Methode bereits vor etwa vier Jahren ersonnen und habe seither nach Rücksprache mit verschiedenen Konstrukteuren nacheinander drei Maschinentypen gebaut, eine mit Eisenpulver, eine mit ganz dünnen Eisendrähten und eine mit ganz dünnen Scheiben aus Blech im gezähnten Anker, und ich werde mich glücklich schätzen, wenn es mir gelingen wird, die Periodenzahlen der Duddellströme zu erreichen.

Palermo, 14. Oktober 1907.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 18. Oktober 1907.)

Über die Verwendung kontinuierlicher elektromagnetischer Schwingungen bei Dämpfungsmessungen.

Von Heinrich Freiherr Rausch von Traubenberg und Bruno Monasch.

Läßt man die in einem Kondensatorkreise mit Funkenstrecke erzeugten elektromagnetischen Schwingungen auf einen Resonanzkreis einwirken, so ist, wie bekannt, für die Gestalt der Resonanzkurve des Spannungs- oder Stromeffekts im zweiten Kreise die Summe der Dämpfungsfaktoren bzw. logarithmischen Dekremente der beiden Oszillatoren maßgebend. Soll die Dämpfung des Sekundärsystems bestimmt werden, so fügt man ihm einen bekannten Widerstand hinzu[1]) und kann dann aus dem vor Einschaltung des Widerstandes gemessenen Dekrement, aus dem berechneten Dekrement des Zusatzwiderstandes und dem Verhältnis der Ausschläge am Meßinstrument vor und nach Hinzufügung des Widerstandes das Dekrement im Sekundärkreise ermitteln. Entspricht diese Methode schon bei verhältnismäßig stark gedämpften Sekundärsystemen nicht den Anforderungen, die man an die Genauigkeit elektrischer Messungen sonst zu stellen gewöhnt ist, so wird sie in ihrer bisherigen Form völlig unzureichend, sobald es sich um Kreise mit kleiner Dämpfung handelt. Daß ein wirklicher Fortschritt hier durch Verwendung sogenannter ungedämpfter Schwingungen, d. h. Schwingungen mit konstanter Amplitude erzielt werden kann, liegt auf der Hand. In diesem Falle genügt es, die Resonanzkurve in dem zu untersuchenden Kreise aufzunehmen, deren Form ja nur durch die Dämpfung dieses Kreises selbst bestimmt ist und hieraus das gesuchte Dekrement in bekannter Weise abzuleiten. Auch kann man bei Verwendung von Schwingungen mit gleichbleibender Amplitude mit wesentlich loserer Koppelung arbeiten, um den gleichen Stromeffekt im Resonanzkreise zu erzielen als bei gedämpften Schwingungen und so die erst kürzlich von Herrn M. Wien aufgedeckte Fehlerquelle[2]) um so sicherer vermeiden. Eine kurze Mitteilung über Messungen mit kontinuierlichen

1) Vgl. z. B. J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, Stuttgart 1905, S. 624.

2) M. Wien, Verhandlungen der 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Dresden. Diese Zeitschr. **8**, 764, 1907.

schnellen Schwingungen entbehrt deshalb vielleicht nicht des Interesses, zumal sie unseres Wissens wohl die erste Veröffentlichung über diesen Gegenstand darstellt. Außerdem kann sie als Seitenstück zu den interessanten Versuchen mit langsameren Lichtbogenwechselströmen gelten, über die Herr C. Heinke vor kurzem berichtet hat. [1])

Als Quelle der Schwingungen diente bei unseren Versuchen ein selbstregulierender Poulsenscher Lichtbogen in Wasserstoff, dem eine Selbstinduktionsspule und ein verstellbarer Ölkondensator parallel geschaltet waren (Fig. 1). Die Länge der ausgesandten Wellen schwankte, wie wiederholt festgestellt wurde, um weniger als

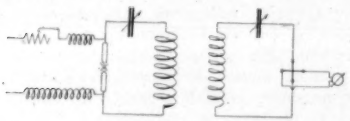


Fig. 1.

0,1 %. Das Sekundärsystem, auf das dieser Erregerkreis in sehr loser Koppelung induzierte, bestand aus einer Spule, einem stetig veränderbaren Luftkondensator von maximal etwa 2200 cm Kapazität, dem zur feineren Einstellung ein kleinerer, ebenfalls verstellbarer Luftkondensator (ungefähr 170 cm) parallel geschaltet war und einem Thermoelement konstanten Widerstandes, bei dem durch die Art seiner Anordnung der Eintritt der hochfrequenten Ströme in die Bahn des Thermostromes vermieden war. Zur Messung der Thermoströme diente ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun.

In Fig. 2 sind zwei der in dieser Anordnung erhaltenen sehr symmetrischen Resonanzkurven wiedergegeben. Als Abszissen sind hier die an den Kondensatoren jeweils eingestellten Kapazitätswerte, als Ordinaten die Galvanometerausschläge, die dem Stromeffekt im Resonanzkreise proportional sind, aufgetragen. Beide Kurven beziehen sich auf denselben Schwingungskreis, in dem sich jedoch im Falle der Kurve B eine andere Selbstinduktionsspule befand als in dem der Kurve A. Die Länge der Wellen betrug 820 m im Falle A, 850 m im Falle bei der anderen Kurve. Das logarithmische Dekrement ϑ wird dann aus der Resonanzkurve durch die Beziehung

$$\vartheta = K\frac{C_2 - C_1}{C_0}$$

erhalten [2]), wenn mit C_0 die Kapazität bei Resonanz, mit C_1 und C_2 die Kapazitätswerte bezeichnet werden, die zwei symmetrisch zum Scheitelpunkt in der Nähe desselben gelegenen

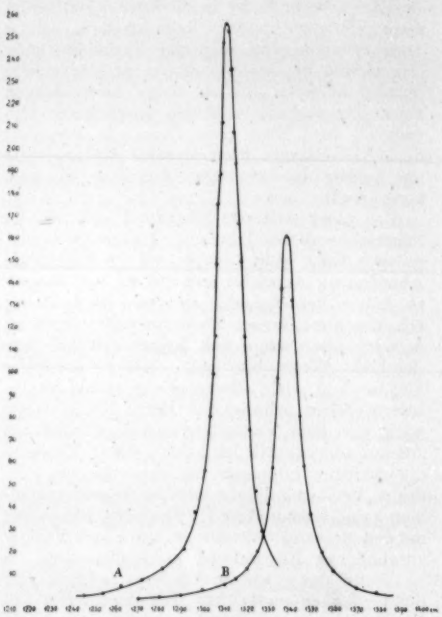


Fig. 2.

Punkten der Resonanzkurve entsprechen. K ist ein Zahlenfaktor, der von der Lage der beiden eben erwähnten Punkte abhängt. Durch Verminderung des so erhaltenen Betrages um den Dämpfungsanteil des Heizdrahtes am Thermoelement, dessen Widerstand in den hier betrachteten Fällen 0,15 Ohm betrug, erhält man das Dekrement der Spule selbst; der Energieverlust in den Luftkondensatoren kann hier vernachlässigt werden. Aus den Kurven A und B findet man so die Dekremente 0,013 und 0,011 für die beiden untersuchten Spulen.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurde ein bekannter Widerstand in den Resonanzkreis eingefügt und einmal sein Dämpfungsanteil berechnet. Andererseits wurde die Resonanzkurve bei Einfügung dieses Widerstandes aufgenommen. Der berechnete und der aus der Resonanzkurve gewonnene Wert zeigten gute Übereinstimmung.

Die Aufnahme von Resonanzkurven mittels so träger Instrumente, wie Spiegelgalvanometer es gewöhnlich sind, hat den Nachteil, sehr zeitraubend und daher für die praktischen Bedürfnisse der drahtlosen Telegraphie, denen die hier erörterten Messungen dienen sollten, wenig geeignet zu sein. Die Anordnung wurde deshalb später durch den zweitgenannten von uns

1) C. Heinke, Elektrotechnische Zeitschr., **28**, 913, 1907.
2) Vgl. H. Brandes, Ann. d. Phys. **22**, 640, 1907.

durch Benutzung des Thermogalvanometers von Duddell[1]) an Stelle des Thermoelements mit Spiegelgalvanometer abgeändert. Da dieses Instrument auch schon sehr kleinen und rasch verlaufenden Intensitätsschwankungen folgt, konnte hier die Ablesung allerdings manchmal nicht mit derselben Sicherheit ausgeführt werden, als am Spiegelgalvanometer; dank der behenden Einstellung des Thermogalvanometers erfordert jedoch mit ihm die Aufnahme einer Resonanzkurve weniger als die Hälfte der Zeit als mit dem anderen Instrument. Das Thermogalvanometer, dessen Gehänge nach den Angaben des Fabrikanten (The Cambridge Scientific Instrument Co. Cambridge, England) eine Schwingungsdauer (außerhalb des Magnetfeldes) von 4,2 Sekunden hatte und bei dem ein Ausschlag von 25 cm bei 1 m Skalenabstand einem Stromeffekt von 6,2 Mikrowatt entsprach, bot auch noch den Vorteil, daß es mit dem Resonanzkreise so lose gekoppelt werden konnte, daß sein dämpfender Einfluß unmerklich wurde. Vor Erschütterungen, gegen die es sehr empfindlich ist, wurde das Instrument durch Aufhängen an drei Stahldrähten nach Julius ausreichend geschützt.

Die Versuche wurden im Berliner Laboratorium der Amalgamated Radio Telegraph Company ausgeführt.

1) W. Duddell, Philosophical Magazine, Juli 1904.

Berlin, den 17. Oktober 1907.

Die Emissionsursache der Hauptserielinien der Alkalimetalle und der Dopplereffekt an den Kanal- und Anodenstrahlen.

Von C. Fredenhagen.

In der Debatte zu meinem Vortrage über „Die Emissionsursachen der Spektren" auf dem Dresdner Naturforschertag führte Herr Gehrcke aus, daß es durch die Versuche von Herrn Reichenheim[1]) und ihm erwiesen sei, daß die Träger der Emission der *D*-Linien positiv geladene Natriumatome seien. Diese für die von mir behandelte Frage äußerst wichtige Bemerkung habe ich in der Diskussion leider überhört und möchte nunmehr nachträglich zu ihr Stellung nehmen.

Ich habe schon in meinem Vortrage darauf hingewiesen, daß Herr P. Lenard[2]) auf Grund von Versuchen am Alkaliflammenbogen zu dem Resultat gekommen ist, daß die Träger der Emission der Hauptserielinien der Alkalimetalle elektrisch neutral seien. Die Ansicht des Herrn Gehrcke steht also in direktem Gegensatz zu der des Herrn Lenard, und ich möchte nun im folgenden ausführen, daß mir die von Herrn Gehrcke vertretene Ansicht aus den Versuchen von ihm und Herrn Reichenheim sowie aus den Kanalstrahlversuchen von Herrn J. Stark[1]) durchaus nicht mit Notwendigkeit hervorzugehen scheint.

Herr Gehrcke stützt seine Ansicht auf die drei folgenden experimentellen Beobachtungen, deren Richtigkeit ich nicht anzweifle, die mir aber auch eine andere Deutung zuzulassen scheinen: 1. Die von Anoden, welche Natriumverbindungen enthalten, ausgehenden Strahlen zeigen eine magnetische Ablenkbarkeit, wie sie positiv geladenen Atomen entspricht; 2. Von diesen Anodenstrahlen werden die *D*-Linien emittiert; 3. diese *D*-Linien zeigen den Dopplereffekt. Aus 1. schließt Herr Gehrcke, worin ich ihm vollkommen beipflichte, daß die von der Anode ausgehenden Teilchen positiv geladene Natriumatome sind. Aus 2. und 3. schließt dann aber Herr Gehrcke weiter, daß die *D*-Linien von diesen positiv geladenen Natriumatomen emittiert werden, und dieser Schluß scheint mir nicht mehr unumgänglich notwendig zu sein.

Was nämlich die Emission der *D*-Linien anbetrifft, so schließen die Versuche der Herren Gehrcke und Reichenheim sowie die Kanalstrahlversuche des Herrn Stark keineswegs die Möglichkeit aus, daß die Emission der *D*-Linien immer nur dann erfolgt, wenn ein Natriumatom auf seiner Bahn mit Sauerstoff zusammentrifft, denn bei dem mäßigen Vakuum, bei dem diese Versuche ausgeführt werden, ist Sauerstoff in den Rohren immer in einer hierzu vollkommen ausreichenden Menge vorhanden. (Vgl. hierzu Ann. d. Phys. **20**, 137 ff., 1906.) Ja die folgende Beobachtung der Herren Gehrcke und Reichenheim, für die sie selbst bisher keine Erklärung gegeben haben, daß nämlich der Anodenstrahl mit zunehmendem Vakuum unsichtbarer wird, obwohl gleichzeitig seine Intensität zunimmt, was sie an der Verstärkung der Fluoreszenzwirkung erkennen konnten, die der Anodenstrahl auf einem in seinem Wege stehenden Schirm erzeugt, scheint mir überhaupt keine andere Erklärung zuzulassen, als daß die Emission der *D*-Linien — und ebenso der Hauptserielinien der anderen Alkalimetalle — nur dann erfolgt, wenn die fliegenden Akaliatome auf ihrer Bahn mit irgendwelchen anderen Gasatomen zusammenstoßen, wobei wir auf Grund meiner eigenen Untersuchungen wohl annehmen können, daß hierfür

1) Verhandl. d. Phys. Ges. **8**, 559, 1906 und **9**, 76, 1907.
2) Ann. d. Phys. **17**, 197, 1905.

1) Ann. d. Phys. **21**, 457, 1906.

ausschließlich die Sauerstoffatome in Betracht kommen.[1])

Trifft nun ein Natriumatom erst dann mit Sauerstoff zusammen, wenn es schon durch das magnetische Feld erheblich aus seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt ist, so werden die D-Linien von einer außerhalb der ursprünglichen Bahn liegenden Stelle emittiert werden, ohne daß deshalb die Träger der Emission der D-Linien selbst ablenkbar zu sein brauchten.

Was nun die Größe des beobachteten Dopplereffektes anbetrifft, so würde dieser bei meiner Auffassung nicht nur von der Geschwindigkeit der Natriumatome, sondern zugleich auch von der Geschwindigkeit der Sauerstoffatome, nämlich von der Geschwindigkeit abhängen, mit der die sich bildende und während des Bildungsvorganges die D-Linien emittierende Natriumsauerstoffverbindung weiterfliegt. Meine bisherigen Versuche ergeben nun immer nur, daß die Bildung irgendeiner Natriumsauerstoffverbindung die Ursache der Emission der D-Linien darstellt, sie gestatten aber bisher keine Entscheidung über die Zusammensetzung dieser Verbindung. Doch ist wohl wahrscheinlich, daß die Emission der D-Linien bei der Bildung der Verbindung NaO als der einfachsten Natriumsauerstoffverbindung erfolgt.

Da sich nun Natrium und Sauerstoff, sobald sie überhaupt miteinander in Berührung kommen, infolge ihrer großen chemischen Affinität miteinander verbinden und als gemeinsames Molekül weiterfliegen, so werden wir die Gesetze des unelastischen Stoßes anwenden können. Die resultierende Geschwindigkeit v_3 des gebildeten Natriumsauerstoffmoleküls $Na_x\ O_y$ ist alsdann:

$$v_3 = \frac{v_1\,(x\,Na) + v_2\,(y\,O)}{Na_x\,O_y},$$

worin v_1 und v_2 die Geschwindigkeit der Natrium- und Sauerstoffatome und x und y die Verhältniszahlen bedeuten, in denen sich Natrium und Sauerstoff miteinander verbinden. Der Dopplereffekt $\frac{d\lambda}{\lambda}$ ist nun gleich dem Quotienten aus der auf den Beobachter zugerichteten Geschwindigkeit des emittierenden Systems und der Lichtgeschwindigkeit. Wenn also die D-Linien von Natriumatomen emittiert werden, so müssen wir für die Systemgeschwindigkeit v_1, nach meiner Auffassung aber v_3 einsetzen. Das Verhältnis $\frac{v_1}{v_3}$ gibt also zugleich das Verhältnis der nach beiden Auffassungen zu erwartenden Dopplereffekte an.

Es ist nun von Interesse, festzustellen, welchen Wert dieses Verhältnis unter bestimmten Bedingungen erhält, wobei wir annehmen wollen, daß nach meiner Auffassung die Bildung von NaO als emittierender Vorgang in Frage kommt. Was die Geschwindigkeiten der Natrium- und der Sauerstoffatome anbetrifft, so können wir die Annahme machen, daß die Atome beider Elemente Geschwindigkeiten besitzen, die durch ihre spezifischen Ladungen und die vorhandene Potentialdifferenz, die wir z. B. zu 2200 Volt annehmen wollen, bedingt sind. Für einwertige Natriumatome ergibt sich für diesen Fall die Geschwindigkeit von $1{,}35 \cdot 10^7$ cm/sec und für ein- bzw. zweiwertige Sauerstoffatome die Geschwindigkeit von 1,53 bzw. $2{,}16 \cdot 10^7$ cm/sec. Hieraus berechnet sich alsdann v_3 zu 1,42 bzw. $2{,}1 \cdot 10^7$ cm/sec. Das Verhältnis der nach beiden Auffassungen zu erwartenden Dopplereffekte ergibt sich somit zu $\frac{1{,}35}{1{,}42}$ bzw. zu $\frac{1{,}35}{2{,}1}$. Wenn die D-Linien also bei der Bildung von NaO-Molekülen emittiert würden, so müßte ihr Dopplereffekt um 5 bzw. 55 Proz. größer sein, als wenn sie von den freien Natriumatomen emittiert würden.

Dieses Resultat ergibt sich, wenn wir annehmen, daß sowohl die Natrium- wie die Sauerstoffatome, die einem Potentialgefälle von 2200 Volt entsprechenden Geschwindigkeiten besitzen, und entspricht zugleich dem größten Wert, den der Dopplereffekt unter den angenommenen Bedingungen haben kann. Wenn wir über die Geschwindigkeiten der Natrium- und der Sauerstoffatome andere Voraussetzungen machen, gelangen wir zu anderen Resultaten. Einen ausgezeichneten Fall stellt in dieser Richtung nun auch die Annahme dar, daß zwar die Natriumatome die durch das Potentialgefälle bedingte Geschwindigkeit besitzen, daß aber die Sauerstoffatome keine merkliche Eigengeschwindigkeit haben. Dieser Fall ergibt eine Art unterer Grenze für den Wert des Dopplereffektes. Das Verhältnis $\frac{v_1}{v_3}$ ergibt sich hierbei zu $\frac{1{,}35}{0{,}8}$, so daß für diesen unteren Grenzfall meine Auffassung zu einem Dopplereffekt führt, der nur 60 Proz. des nach der anderen Auffassung resultierenden Wertes entspricht.

Da nun die Natriumatome sowohl mit flie-

1) Die Nebenserien der Alkalimetalle scheinen nach den bisher veröffentlichten Versuchen der Herren Gehrcke und Reichenheim in den Anodenstrahlen nicht mit merklicher Intensität vorhanden zu sein. Sonst würde sich ein Experimentum crucis über die Richtigkeit meiner Auffassung in der Weise anstellen lassen, daß man gleichzeitig an Linien der Hauptserie und an solchen einer Nebenserie die Intensitätsänderungen beobachten würde, welche unter sonst gleichbleibenden Bedingungen durch eine Erhöhung des Vakuums bewirkt würden. Die Intensität der Nebenserielinien sollte hierbei nach meiner Auffassung, die ihre Entstehung auf Wertigkeitsänderungen der Metallatome selbst zurückführt, ungeändert bleiben, während die Intensität der Hauptserielinien, wie schon oben ausgeführt, abnehmen müßte.

genden wie mit relativ ruhenden Sauerstoffatomen zusammentreffen, so müßte sich der Dopplereffekt der *D*-Linien unter den angenommenen Bedingungen nach meiner Auffassung zwischen den beiden obigen Grenzen bewegen. Meine Auffassung führt daher auch bezüglich der Intensitätsverteilung in der verschobenen Linie zu anderen Resultaten, als wenn die Emission der *D*-Linien von den fliegenden freien Natriumatomen herrühren würde.

Dopplereffektmessungen an Hauptserielinien der Alkalimetalle sind nun von J. Stark[1]) an Kanalstrahlen und von Gehrcke und Reichenheim[2]) an Anodenstrahlen ausgeführt worden, doch sind die experimentellen Resultate bei den schwierigen Versuchsbedingungen vorläufig wohl kaum genau genug, um eine Entscheidung zwischen beiden Auffassungen zu gestatten.

Für die sogenannten Nebenserienlinien der Alkalimetalle ergibt sich für den Dopplereffekt auch nach meiner Auffassung ein Wert, der dem aus der anderweitig bestimmten Geschwindigkeit ein- bezw. mehrwertiger Atome berechneten entsprechen muß. Ob der Dopplereffekt der Hauptserienlinien die oben besprochenen Besonderheiten zeigt, wird sich daher wohl am leichtesten feststellen lassen, wenn man gleichzeitig den Dopplereffekt an Linien der Hauptserie und an solchen einer Nebenserie bestimmt.

Ich habe nun schon vorhin erwähnt, daß Herr Lenard auf Grund von Beobachtungen am Alkaliflammenbogen zu einem Resultat gekommen ist, das mit der Auffassung des Herrn Gehrcke in Widerspruch steht, daß nämlich die Träger der Emission der Hauptserielinien der Alkalimetalle elektrisch neutral sind. Mit der von mir vertretenen Auffassung würde sich dieses Resultat dagegen in völliger Übereinstimmung befinden, wie ich dieses Resultat ja auch in meinem Vortrage als eine wesentliche Stütze meiner Auffassung angeführt habe. Ob sich nun der Dopplereffekt der Hauptserielinien der Alkalimetalle schon in nächster Zeit mit einer hinreichenden Genauigkeit wird bestimmen lassen, erscheint immerhin zweifelhaft, während Versuche in der Art, wie sie Herr Lenard angestellt hat, voraussichtlich viel leichter zu einem eindeutigen Ergebnis führen. Da aber immerhin eine Wiederholung dieser Versuche in spezieller Berücksichtigung der hier erörterten Fragen wünschenswert erscheint, so werde ich in nächster Zeit eine Reihe von ähnlichen Versuchen ausführen.

1) Ann. d. Phys. **21**, 457, 1906.
2) Diese Zeitschr. **8**, 724, 1907.

(Eingegangen 9. Oktober 1907.)

Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern.

Von Jean Becquerel.

I. Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß gewisse Kristalle die Eigenschaft aufweisen, Absorptionsbanden zu besitzen, welche durch ein Magnetfeld verändert werden. Neue Versuche, welche ich in der Absicht angestellt habe, die magneto-optischen Erscheinungen bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, haben mich zur Beobachtung einer anderen Erscheinung geführt.

Wenn jede Wirkung eines Magnetfeldes fehlt, und sie nur allein unter dem Einfluß von Temperaturänderungen stehen, so erleiden die Absorptionsbanden der Kristalle seltener Erden — Xenotim, Tysonit, Parisit, Monazit, Apatit, Zirkon usw. — beträchtliche Veränderungen. Diese Erscheinung ist gleichfalls an Uran- und Erbiumgläsern beobachtet worden und scheint eine allen festen Körpern allgemeine sein zu sollen.[2])

Der Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern ist seit sehr langer Zeit der Gegenstand von Untersuchungen einer großen Anzahl von Physikern gewesen. Er ist meistenteils auf indirektem Wege durch die Farbenänderung der Körper bei Erhitzung oder Abkühlung nachgewiesen worden. Bevor ich nun zur Beschreibung der neuen Versuche übergehe, welche den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden, scheint es mir von Interesse zu sein, die hauptsächlichen bisher gewonnenen Ergebnisse[3]) in Erinnerung zu bringen.

Brewster hat zuerst im Jahre 1831 die Beobachtung gemacht, daß die Durchlässigkeit und die Farbe der festen Körper — wie farbige Gläser, Auripigment, Phosphor usw. — sich ändern, wenn man die Körper erhitzt.

Im Jahre 1852 stellte Schönbein fest, daß viele Körper — wie Mennige, Manganoxyd, Quecksilberoxyd usw. — stärker gefärbt werden, wenn die Temperatur steigt, und weißer, wenn sie sinkt. Schönbein machte die ersten Beobachtungen bei tiefer Temperatur und fand, daß Schwefel bei -50^0 farblos ist, und daß Brom bei ungefähr -70^0 weiß wird. In neuerer Zeit (im Jahre 1903) haben Moissan und Dewar gleichfalls die Beobachtung gemacht, daß das feste Fluor, welches anfänglich gelb ist, bei -253^0 weiß wird wie Chlor, Brom und Jod.

1) Diese Zeitschr. **8**, 632, 1907.
2) C. R. **144**, 132, 420, 602, 1032, 1907; **145**, 413, 1907.
3) Vergl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, III.

Glan, im Jahre 1870, und nach ihm Houstoun, im Jahre 1871, folgerten aus ihren Untersuchungen, daß sich die Farbe der Körper durch Temperaturerhöhung im Sinne nach Rot hin verändert.

Im Jahre 1891 stellte Conroy zum ersten Male spektroskopische Messungen an. Dabei stellte er denn am Kobaltglas eine Verschiebung der Banden nach der Seite der größeren Wellenlängen unter dem Einfluß der Erwärmung fest. Ebenso stellte im Jahre 1891 Rizzo fest, daß sich die Banden von Kobalt-, Didym- und Mangangläsern nach Rot hin verschieben. Im Gegensatz hierzu schloß Hartley im Jahre 1900, daß sich die Banden der Kobaltgläser nicht verschieben.

Im Jahre 1892 hat Pulfrich nachgewiesen, daß die Änderungen des Brechungsindex und der Dispersion unter der Einwirkung einer Temperatursteigerung nicht nur von der Ausdehnung der Körper herrühren, sondern vor allen Dingen von der Verschiebung der Banden, und zwar hauptsächlich der im Ultraviolett gelegenen Banden. Diese beiden Wirkungen stehen einander entgegen, und die eine oder die andere kann überwiegen. In der Tat ergibt sich aus der Beobachtung der Farbenänderungen an Gläsern, daß die Banden sich immer nach der Seite der größeren Wellenlängen hin ausdehnen, wenn die Temperatur steigt.

Königsberger hat im Jahre 1901 durch photometrische Messungen gefunden, daß die Erwärmung eine Verschiebung der Absorptionskurven nach der Seite der größeren Wellenlängen hin hervorbringt, und zuweilen auch eine leichte Verbreiterung des Absorptionsgebietes, wobei sich dann die Größe des Absorptionsmaximums nicht zu verändern scheint. Dieses Ergebnis besitzt nur für die breiten Banden Gültigkeit und nicht für die Banden der Didym- und Cergläser, bei denen zwischen 10^0 und 150^0 keinerlei Veränderung beobachtet wurde.

Im Jahre 1906 hat R. A. Houstoun[1]) ebenfalls die Absorption einer großen Anzahl von farbigen Gläsern und von solchen Gläsern, die absorbierende Stoffe — wie *Di. Ur, Co* usw. — enthalten, untersucht. Er folgerte aus seinen Befunden, daß sich in den Didymgläsern die Banden infolge der Erwärmung nicht verschieben, daß sich dagegen die Intensitätsverteilung ändert, und zwar in der Weise, daß gewisse Banden intensiver werden, während andere schwächer werden; wenn die Banden komplex sind und durch das Übereinandergreifen verschiedener Banden entstehen, so verschiebt sich das Absorptionsmaximum. Die dem Praseodym zukommenden Banden nehmen an Intensität zu, die dem Neodym zukommenden werden schwächer, sie bleiben aber alle fest stehen.

Liveing[1]) beobachtete in Lösungen an Didymsulfat, Erbiumchlorür und Erbiumnitrat, daß die Banden verwaschen werden, wenn die Temperatur steigt. Hartley[2]) fand, daß gewisse Banden große Verschiebungen von ungefähr $2\,\mu\mu$ erfahren.

Die Versuche, welche Houstoun an Lösungen von Didymchlorid in Wasser angestellt hat, führen zu denselben Ergebnissen. Die Beobachtungen, welche er an Lösungen von Fuchsin und von Malachitgrün in Wasser und in Alkohol gemacht hat, ergeben gleichfalls beträchtliche Verschiebungen der Absorptionsmaxima. Andererseits gelangt Houstoun zu der sehr interessanten Schlußfolgerung, daß sich infolge der Erwärmung wahrscheinlich die Anzahl der absorbierenden Elektronen ändert, welche in der Masseneinheit enthalten sind und die Banden im sichtbaren Teile des Spektrums ergeben.

An Arbeiten, welche den Gegenstand vom theoretischen Gesichtspunkte aus behandeln, ist mir nur die von W. Voigt[3]) bekannt, welche in gewissen Punkten in der bereits angeführten Arbeit von Houstoun ihre Ergänzung findet. Voigt gibt eine Theorie für die Veränderungen der optischen Eigenschaften der Körper unter dem Einflusse mechanischer oder thermischer Deformationen und zeigt, welche theoretischen Schlußfolgerungen aus den Messungen des Brechungsindex bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Temperaturen gezogen werden können, wenn man sie vom Gesichtspunkte der Änderung der quasi-elastischen Kräfte aus betrachtet, denen man sich die absorbierenden Elektronen unterworfen vorstellt. Herr Voigt zieht nun die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Elektronen in Betracht und stellt fest, wie die Änderungen des Druckes und der Temperatur die quasi-elastischen Kräfte verändern können; seine Theorie erklärt die Verschiebungen der Absorptionsbanden unter dem Einfluß des Druckes oder der Temperaturänderungen.

Aus allen hier zusammengestellten Untersuchungen geht hervor, daß sich die absorbierten Spektralgebiete im allgemeinen nach Rot hin zu verschieben scheinen, wenn ein fester Körper erwärmt wird. Indessen widersprechen dem einige Beobachtungen; viele Versuchsergebnisse erscheinen unsicher, und bisher ist noch keinerlei genaue Messung über

1) R. A. Houstoun, Ann. d. Phys. (4) **21**, 535, 1906.

1) G. D. Liveing, Cambridge Trans. **18**, 302, 1900.
2) W. N. Hartley, Dublin Trans. (2) **7**, 288, 1900.
3) W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **6**, 459, 1901.

die Größe der Verschiebungen der Banden mitgeteilt worden.

Die Untersuchung der Spektren von Kristallen seltener Erden, welche Banden besitzen, die hinreichend fein sind, um in einem Spektroskop mit großer Dispersion beobachtet werden zu können, gestattet nicht nur, die Verschiebung der Banden unter der Einwirkung von Temperaturänderungen über allen Zweifel zu erheben, sondern auch, diese Verschiebungen mit recht großer Genauigkeit auszuwerten.

Andererseits haben die Versuche, welche ich hier beschreiben will, eine bisher kaum vermutete Erscheinung zutage gefördert und zu einem Gesetze geführt, welches die Ursache für die Breite der Absorptionsbanden in den festen Körpern aufklärt. Die Breite der Banden ist eine Funktion der Temperatur und beruht, wenigstens zum größeren Teile, auf der Wärmebewegung.

II. Änderungen der Absorptionsspektren der seltenen Erden und der Spektren der Phosphoreszenzemission.

1. Absorptionsspektren. — Wenn man in einem Spektroskop, das eine hinreichend große Dispersion gibt, die Absorptionsspektren eines Kristalls beobachtet, welcher seltene Erden — wie Erbium, Didym usw. — enthält, und dabei den Kristall durch eine Flamme erwärmt, so stellt man fest, daß die Banden sich verbreitern und fast immer schwächer werden. So werden beispielsweise die Banden der Hauptgruppen des Xenotims, welche bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fein und scharf sind, mehr und mehr verwaschen, wenn die Temperatur steigt, und vereinigen sich schließlich miteinander. Bei einer Temperatur nahe der der Dunkelrotglut zeigen die Banden ein Aussehen analog dem der breiten und verwaschenen Banden, welche man bei den Salzen seltener Erden in Lösung oder auch an einem Erbium- oder Didymglas beobachtet. Überdies nimmt die Durchlässigkeit längs der ganzen Ausdehnung des Spektrums ab.

Es lag auf der Hand, daß eine Abkühlung die entgegengesetzte Wirkung hervorbringen würde. Wenn man auf die Kristallplatte einen Strahl von flüssiger Luft auftreffen läßt, oder besser noch, wenn man die Kristallplatte in flüssige Luft eintaucht, die sich in einem Gefäß mit Vakuummantel befindet, so sieht man, wie die Banden eine geradezu merkwürdige Klarheit und Feinheit, und im allgemeinen auch eine viel größere Intensität als bei Zimmertemperatur erhalten: Banden, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum wahrzunehmen sind, werden ganz stark, und neue Banden erscheinen. Endlich lösen sich eine große Anzahl Banden in mehr oder minder zahlreiche Komponenten auf, und einige von diesen Komponenten sind beim Xenotim richtige Absorptionslinien, die an Feinheit fast den Linien der Metalldämpfe vergleichbar sind.

Alle Banden werden bei tiefen Temperaturen feiner. Während nun aber die meisten unter ihnen an Intensität zunehmen, werden andere ganz im Gegensatz hierzu schwächer. Sind nun diese beiden Arten von Banden, welche durch den Einfluß von Temperaturänderungen solchermaßen getrennt werden, verschiedenen Ursprungs? Ich bin gegenwärtig noch nicht in der Lage, mich über diesen Punkt zu äußern.

Es ist wichtig zu bemerken, daß bei den Banden, deren Intensität trotz ihrer Abnahme an Breite geringer wird, die Anzahl der absorbierenden Elektronen in der Masseneinheit abnehmen muß, wenn die Temperatur sinkt.

Die Absorption ist bei tiefer Temperatur gewissermaßen stärker auf die Nachbarschaft der Mitte der Banden zusammengedrängt, und aus eben diesem Umstande ergibt sich, daß die Kristalle durchsichtiger sind und ihre Farbe verändern. So wird zum Beispiel der Xenotim, der bei gewöhnlicher Temperatur im durchscheinenden Lichte rötlich ist, merklich weißer, wenn er in flüssige Luft eingetaucht wird.

Die Änderungen der Breite der Banden und ihrer Intensität sind nicht die einzigen Veränderungen, welche durch die Änderungen der Temperatur an den Spektren der Kristalle hervorgerufen werden. Die Lage der Banden ändert sich gleichfalls: die Verschiebungen sind im allgemeinen gering und erweisen sich sogar bei gewissen Gruppen des Xenotims als so klein, daß sie mir bei meinen ersten Versuchen entgangen waren.

Ich werde weiter unten auf die Untersuchung dieser Verschiebungen noch zurückkommen.

2. Emissionsspektren phosphoreszierender Körper in flüssiger Luft.[1] — Bekanntlich besteht ein inniger Zusammenhang zwischen den Banden der Phosphoreszenzemission der Uranylsalze und ihren Absorptionsspektren, und eine jede Veränderung im Aussehen einer der Banden dieser oder jener Verbindung tritt periodisch in allen übrigen Banden des Emissionsspektrums oder des Absorptionsspektrums wieder auf.[2]

Infolgedessen war es vorauszusehen, daß eine Veränderung des Absorptionsspektrums unter dem Einflusse der Temperaturänderungen von einer entsprechenden Veränderung im

1) Henri Becquerel, C. R. **144**, 459 und 671, 1907.
2) Edmond Becquerel, Mém. de l'Acad. des Sc. **40**; Ann. d. Chim. et de Phys. (5) **10**, S. 5; Henri Becquerel, C. R. **101**, 1252, 1885.

Spektrum der Phosphoreszenzemission begleitet sein würde.

Mein Vater hat denn auch tatsächlich die Beobachtung gemacht, daß die Emissionsbanden verschiedener Uranylsalze, welche bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger breit und verwaschen sind, bei der Temperatur der flüssigen Luft in mehrere, zuweilen sehr feine und intensive, Banden zerfallen. Die Emissionsbanden und die Absorptionsbanden erfahren sämtlich identische Veränderungen.

Diese Erscheinung zeigt sich nicht nur bei den Urankristallen, sondern auch bei den Urangläsern, deren Emissions- und Absorptionsbanden bei der Temperatur der flüssigen Luft merklich weniger breit sind als bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur.

Läßt man auf den Spalt des Spektroskops nebeneinander die Bilder von zwei Proben eines und desselben Salzes fallen, welches man zur Phosphoreszenz erregt hat, und befindet sich die eine dieser Proben auf gewöhnlicher Temperatur, während die andere in flüssige Luft taucht, so beobachtet man, daß die Maxima des bei tiefer Temperatur ausgesandten Lichtes eine allgemeine Tendenz zeigen, nach der Seite abnehmender Wellenlängen hin verschoben zu werden. Beispielsweise gibt das Urannitrat bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe einheitlicher und verwaschener Banden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft löst sich jede dieser Banden in mehrere Komponenten auf, und unter diesen Komponenten überwiegt ein sehr intensives Duplett, welches den brechbareren Rand der ursprünglichen Bande einnimmt. In jedem dieser Duplette erscheint die Bande, welche die kleinere Wellenlänge besitzt, um ungefähr 1 $\mu\mu$ bis 2 $\mu\mu$ aus der alten Bande heraus verschoben, und zwar über das Gebiet hinaus, wo das diffuse Licht dieser Bande aufhört wahrnehmbar zu sein. Außerdem sieht man, wie eine feine Bande auftritt, deren Wellenlänge geringer ist als die der benachbarten Bande, und zwar bei den grünen Gruppen um ungefähr 0,3 $\mu\mu$.

Die Spektren der übrigen Uranylsalze weisen analoge Veränderungen auf.

Die Schärfe der Emissionsbanden der Uransalze bei tiefer Temperatur hat die Möglichkeit geboten, ein wichtiges Ergebnis in unzweifelhafter Weise festzustellen. Die Lichtschwingungen verschiedener Phosphoreszenzbanden sind in verschiedenen Richtungen polarisiert. Diese Erscheinung, welche zu dem an den Absorptionsbanden der doppelbrechenden Kristalle beobachteten Phänomen[1]) in Wechselbeziehung steht, hatte sich bei gewöhnlicher Temperatur an den Emissionsbanden wegen der Breite der diffusen Banden nicht offenbaren können.

Die Emissionsspektren ändern sich nicht, wenn man das erregende Licht in verschiedenen Richtungen polarisiert, sie ändern sich hingegen, wenn man ein zwischen den phosphoreszierenden Kristall und das Spektroskop gestelltes Nicol nach verschiedenen Richtungen anordnet.

Unter den verschiedenen phosphoreszierenden Körpern, welche bei tiefer Temperatur zur Untersuchung gelangt sind, haben allein die Uranylsalze die weiter oben angeführten Erscheinungen dargeboten. Die übrigen in flüssige Luft eingetauchten phosphoreszierenden Substanzen haben hauptsächlich eine mehr oder minder große Schwächung der breiten Teile des kontinuierlichen Spektrums gezeigt, welche ihre Emission charakterisieren, so wie eine Veränderung in der Farbe des ausgesandten Lichtes.

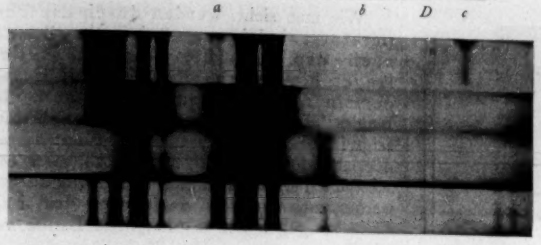
Beim Rubin verschwindet eine zwischen 657 $\mu\mu$ und 676 $\mu\mu$ liegende Gruppe in flüssiger Luft, während die Bande bei 697 $\mu\mu$ feiner und die Bande bei 705 $\mu\mu$ breiter und intensiver wird als bei gewöhnlicher Temperatur.

Die durch Kathodenstrahlen erregten Banden des Chlorophans werden bei tiefer Temperatur größtenteils schwächer, während andere eine beträchtliche Intensität behalten. Die Wirkungen einer Temperaturerniedrigung tragen dazu bei, zwei Arten von Phosphoreszenz hervortreten zu lassen, deren Ursprung verschieden zu sein scheint: bei den Uransalzen scheint die Ursache der Erscheinung eng an das Uranatom und an die Bewegung der in diesem enthaltenen Elektronen gebunden zu sein, während in anderen Fällen die Phosphoreszenz auf der Bildung oder der Zerstörung von Verbindungen beruhen würde, deren spontane Rückkehr in den ursprünglichen Zustand die Emission des Lichtes hervorrufen würde.

III. Methoden zur Beobachtung und Messung der Verschiebungen und der Breitenänderungen an den Absorptionsbanden der Kristalle.

1. Versuchsanordnung. — Der Apparat, welchen ich für die Beobachtung der Spektren der Kristalle verwendet habe, ist derselbe, der mir früher zur Untersuchung der magnetooptischen Erscheinungen gedient hat. Die von dem Spalte des Spektrographen ausgehenden Strahlen werden durch ein kleines totalreflektierendes Prisma auf eine Linse von 130 cm Brennweite geworfen und fallen dann in parallelem Bündel auf ein ebenes Rowlandsches

1) Henri Becquerel, C. R. **102**, 106, 1886 und Ann. de Chim. et de Phys. (6) **14**, 170, 1888.



Gelbgrüne Gruppe des Tysonits.
Erstes Spektrum des Rowlandschen Gitters.
D-Natriumlinien.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,33 $\mu\mu$.

1. Außerordentliches Spektrum bei -188^0 C.
2. Außerordentliches Spektrum bei $+25^0$ C.
3. Ordentliches Spektrum bei $+25^0$ C.
4. Ordentliches Spektrum bei -188^0 C.

Fig. 1.

Gitter von 8 cm Länge mit 568 Strichen auf ein Millimeter. Die gebrochenen Strahlen gehen durch dieselbe Linse, und das Spektrum wird in der Brennebene dieses Objektivs beobachtet oder photographiert.

Die Kristallplatte wird in einer Klammer am Ende eines Glasstabes gehalten und in das Innere eines Glasgefäßes mit Vakuummantel gebracht, in welchem man flüssige Luft ohne allzu schnelle Verdampfung und ohne Auftreten von Kondensation an den Wandungen aufbewahren kann. Durch die in dieser Weise angeordnete Kristallplatte geht ein merklich paralleles Lichtbündel, welches von einer Bogenlampe ausgesandt wird. Das Bild der Kristallplatte wird auf den Spalt des Spektrographen entworfen. Vor diesen Spalt wird ein Kalkspathromboeder gebracht, mit dessen Hilfe man zwei aneinander stoßende Bilder erhalten kann, welche zueinander senkrechten Schwingungen entsprechen. Infolgedessen ist man in der Lage, gleichzeitig zwei der Hauptspektren des Kristalles zu beobachten.

2. Verschiebungen der Absorptionsbanden. — Entwirft man auf den Spalt die Bilder der Kristallplatte in verschiedener Höhe, so kann man die Spektren eines und desselben Kristalles bei verschiedenen Temperaturen nebeneinander auf einer und derselben Platte erhalten, ohne die Kassette zu berühren oder die Platte zu verschieben; man kann also diese Spektren unmittelbar vergleichen. Einige Linien des Lichtbogens dienen als Vergleichslinien. Im allgemeinen stellt man fest, daß diese Linien sich in gerader Linie von einem Bilde zum andern fortsetzen, und daß folglich während des Versuches in der Apparatur keinerlei Verschiebung aufgetreten ist. Im gegenteiligen Falle gestatten die Linien des Lichtbogens, die Verschiebung zu berücksichtigen und die Lage der Banden in den verschiedenen auf einer und derselben Platte photographierten Spektren zu vergleichen.

Die Figuren 1, 2, 3 und 4 sind vergrößerte [1]) Wiedergaben von photographischen Aufnahmen, die unter diesen Verhältnissen gewonnen worden sind. Sie geben einige Beispiele für die Veränderungen, welchen die Absorptionsbanden des Tysonits und des Xenotims zwischen der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft unterliegen. In jeder dieser Figuren bezeichnen die Ziffern 1 und 4 beziehungsweise das außerordentliche und das ordentliche Spektrum bei -188^0, die Ziffern 2 und 3 das außerordentliche und das ordentliche Spektrum bei $+25^0$.

Da fällt zuallererst die außerordentliche Verschiedenheit auf, die sich im Aussehen der Spektren bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigt.

1) Ungefähr 3,7 fache Vergrößerung.

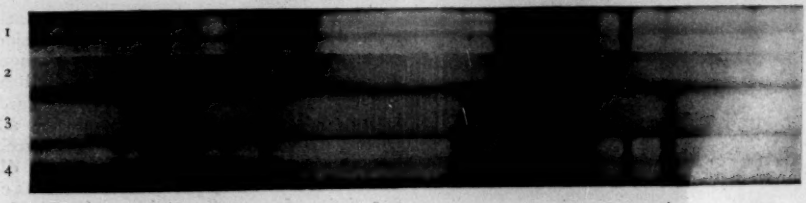


Fig. 2.

Tysonit. Grünes Spektralgebiet.
Zweites Spektrum des Rowlandschen Gitters.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,164 $\mu\mu$.
Im Spektrum 4: Bande *a* bei 517,30 $\mu\mu$,
Bande *b* bei 523,46 $\mu\mu$.

1. Außerordentliches Spektrum bei -188^0 C.
2. Außerordentliches Spektrum bei $+25^0$ C.
3. Ordentliches Spektrum bei $+25^0$ C.
4. Ordentliches Spektrum bei -188^0 C.

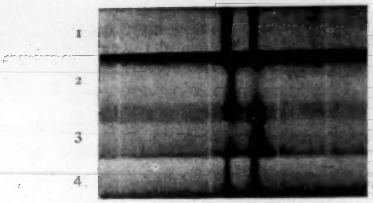


Fig. 3.

Tysonit. Violettes Spektralgebiet.
Zweites Spektrum des Rowlandschen Gitters.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,17 $\mu\mu$.
Im Spektrum 4: Bande *a* bei 425,98 $\mu\mu$.
Bande *b* bei 426,80 $\mu\mu$.
1. Außerordentliches Spektrum bei — 188° C.
2. Außerordentliches Spektrum bei + 25° C.
3. Ordentliches Spektrum bei + 25° C.
4. Ordentliches Spektrum bei — 188° C.

Andererseits werden die Verschiebungen der Banden, wenn sie selbst noch so schwach sind, dank der Anordnung der Spektren übereinander, deutlich sichtbar.

Fig. 1 wurde mit Tysonit[1]) aufgenommen. Sie zeigt eine im Gelbgrün belegene Gruppe von Banden, welche man mit vollkommen gleichem Aussehen bei allen Substanzen wiederfindet, in welchem die Körper der Didymgruppe enthalten sind. Die Photographie ist im ersten Spektrum des Gitters aufgenommen worden und die vom Lichtbogen herrührenden umgekehrten *D*-Linien gestatten, den Maßstab für die Figur festzustellen.

1) Fluorverbindung von *Ce*, *La*, *Di*; Ursprungsort: Pike's Peak, Colorado.

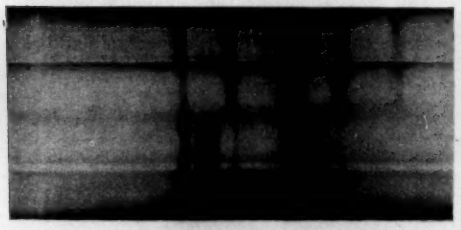


Fig. 4.

Xenotim. Grünes Spektralgebiet.
Zweites Spektrum des Rowlandschen Gitters.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,163 $\mu\mu$.
Im Spektrum 4: Bande *a* bei 520,6 $\mu\mu$.
Bande *b* bei 522,15 $\mu\mu$.
Bande *c* bei 525,17 $\mu\mu$.
1. Außerordentliches Spektrum bei — 188° C.
2. Außerordentliches Spektrum bei + 25° C.
3. Ordentliches Spektrum bei + 25° C.
4. Ordentliches Spektrum bei — 188° C.

Wie man sieht, werden durch die Temperaturerniedrigung fast alle Banden nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin verschoben, wobei sie im allgemeinen an Intensität zunehmen. Die Bande (*a*) des außerordentlichen Spektrums zeigt indessen eine Ausnahme hiervon: sie verdoppelt sich in flüssiger Luft zu zwei sehr schwachen Banden, und diese Komponenten werden zusammen ein wenig nach dem roten Ende zu gegen die ursprüngliche Bande verschoben.

Die Bande (*b*), welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr verwaschen und schwach ist, nimmt gleichfalls an Intensität ab, bis sie bei — 188° verschwunden ist.

Dagegen ist die Bande (*c*), welche bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht sichtbar ist, bei der Temperatur der flüssigen Luft recht kräftig.

Fig. 2 zeigt eine weitere Bandengruppe des Tysonits, die im Grün liegt. Die Aufnahme ist im zweiten Spektrum des Gitters ausgeführt worden, und die Dispersion ist infolgedessen zweimal so groß wie in der voraufgegangenen Figur. Alle Banden werden durch die Temperaturerniedrigung nach dem violetten Ende hin verschoben, und sie werden sämtlich schärfer und kräftiger. Die Bande (*a*), welche bei + 25° bei 517,66 $\mu\mu$ liegt, erleidet eine Verschiebung um 0,36 $\mu\mu$, und die übrigen Verschiebungen sind von der Größenordnung 0,1 $\mu\mu$.

Fig. 3, im zweiten Spektrum des Gitters aufgenommen, gibt zwei Banden des Tysonits wieder, die besonders fein und scharf sind und im Violett liegen. Diese Banden werden durch Abkühlung nach der Seite der kleineren Wellenlängen hin verschoben. Die Verschiebung beträgt für die am stärksten brechbare Bande 0,15 $\mu\mu$ und für die am wenigsten brechbare 0,42 $\mu\mu$.

Die Größenordnung der Verschiebung beträgt für die meisten Banden des Tysonits 0,1 $\mu\mu$ bis 0,2 $\mu\mu$.

Figur 4 und Figur 5, die im zweiten Spektrum des Gitters aufgenommen worden sind, zeigen, daß beim Xenotim[1]) die Verschiebungen im allgemeinen weniger groß sind als beim Tysonit. Außerdem geht aus diesen Figuren hervor, daß, während beim Tysonit fast alle Banden durch die Abkühlung nach der brechbareren Seite ihn verschoben werden, die Banden beim Xenotim ebenso oft nach der Seite der großen wie nach der der kleinen Wellenlänge hin verschoben werden.

1) Der Xenotim oder Hussakit ist ein Phosphat von Yttrium und Erbium. Ursprungsort: Dattas, Provinz Minas Geraës. Das Spektrum rührt vom Erbium her.

Beispielsweise haben die Verschiebungen in der in Fig. 4 dargestellten Gruppe die folgenden Werte:

Ordentliches Spektrum		Außerordentliches Spektrum	
λ bei $+25^0$	Verschiebung unter dem Einfluß der Abkühlung von $+25^0$ auf -188^0	λ bei $+25^0$	Verschiebung unter dem Einfluß der Abkühlung von $+25^0$ auf -188^0
520,65 $\mu\mu$	verdoppelt sich, das Duplett wird um 0,04 $\mu\mu$ nach Violett hin verschoben	520,67 $\mu\mu$	0,04 $\mu\mu$ nach Rot
521,13 $\mu\mu$	0,01 $\mu\mu$ bis 0,02 $\mu\mu$ nach Violett (verdoppelt sich)	522,01 $\mu\mu$	0,01 $\mu\mu$ bis 0,02 $\mu\mu$ nach Violett
521,55 $\mu\mu$	0,05 $\mu\mu$ nach Violett	523,72 $\mu\mu$	0,05 $\mu\mu$ nach Rot (verdoppelt sich)
522,16 $\mu\mu$	0,005 $\mu\mu$ bis 0,01 $\mu\mu$ nach Violett	525,11 $\mu\mu$	0,06 $\mu\mu$ nach Rot
523,66 $\mu\mu$	0,05 $\mu\mu$ nach Rot (verdoppelt sich)	526,8 $\mu\mu$	0,04 $\mu\mu$ nach Violett
524,20 $\mu\mu$	0,09 $\mu\mu$ nach Rot		
524,58 $\mu\mu$	0,05 $\mu\mu$ nach Rot		
525,11 $\mu\mu$	0,06 $\mu\mu$ nach Rot		

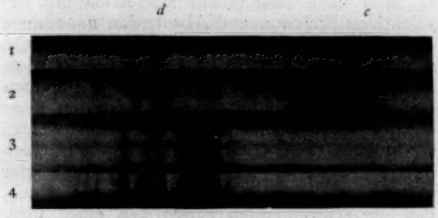


Fig. 5.

Xenotim.
Zweites Spektrum des Rowland'schen Gitters.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,164 $\mu\mu$.
Im Spektrum 4: Bande a bei 487,69 $\mu\mu$.
1. Außerordentliches Spektrum bei -188^0 C.
2. Außerordentliches Spektrum bei $+25^0$ C.
3. Ordentliches Spektrum bei $+25^0$ C.
4. Ordentliches Spektrum bei -188^0 C.

Fig. 5 gibt eine weitere Gruppe des Xenotims wieder, in welcher man einige interessante Banden findet. Die Bande (b) des ordentlichen Spektrums (3) ist breit und schwach und verschwindet bei -188^0 nahezu. Die Bande (c) des außerordentlichen Spektrums wird bei sehr tiefer Temperatur merklich schwächer und zugleich feiner. Im Gegensatz hierzu besitzt die Bande (d), welche sich verdoppelt, Komponenten von größerer Intensität als die bei gewöhnlicher Temperatur zu beobachtende Bande.

Die gegen Temperaturänderungen empfindlichsten Banden im Spektrum des Xenotims sind die Banden bei 408,2 $\mu\mu$, 487,7 $\mu\mu$ und 524,2 $\mu\mu$. Die Verschiebungen dieser Banden zwischen $+25^0$ und -188^0 betragen 0,08 $\mu\mu$ bzw. 0,09 $\mu\mu$ und 0,09 $\mu\mu$ in der Richtung nach Rot hin.

Die Kristalle des Parisits[1]) und des Monazits[2]) besitzen Banden, welche dem Didym zukommen. Diese Banden verschieben sich wenn die Temperatur erniedrigt wird, größtenteils nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin, gerade wie die Banden des Tysonits; nur drei Banden des Parisits[1]) verschieben sich bei Temperaturerniedrigung nach der Seite der größeren Wellenlängen hin.

Das Spektrum des Parisits ist dem des Tysonits durchaus analog, und die Gruppen haben denselben Gesamtcharakter. Es ist interessant, folgendes festzustellen: die Bande des Parisits bei 518,9 $\mu\mu$ und die des Tysonits bei 517,6 $\mu\mu$ scheinen einander wegen ihrer Lage am brechbareren Ende einer Gruppe von Banden bei den beiden Kristallen zu entsprechen. Diese beiden Banden nun erfahren Verschiebungen, die durchaus miteinander vergleichbar sind, nämlich um 0,34 $\mu\mu$ und um 0,36 $\mu\mu$. Dieser Unterschied kann übrigens auf einen Fehler in der Messung zurückzuführen sein, der sich aus der Unsicherheit ergeben würde, mit der die Lage der Mitte dieser Banden bestimmt werden kann, denn diese Banden sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich verwaschen.

Sämtliche Verschiebungen, deren Beträge ich hier eben angegeben habe, sind an Platten ausgemessen worden, und zwar insbesondere an den Platten, welche auch zur Herstellung der Figuren 1 bis 5 gedient haben. Die Wellenlängen der Banden sind durch Vergleichung mit den Linien des Eisenspektrums gewonnen worden.

Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

1. Die Absorptionsbanden der Kristalle verschieben sich, wenn die Temperatur erniedrigt wird, in den weitaus meisten Fällen nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin. Indessen verschieben sich viele Banden des Xenotims und ausnahmsweise auch einige Banden der anderen Kristalle im entgegengesetzten Sinne.

2. Es besteht anscheinend keinerlei Bezieh-

1) Ein Karbonat von *Ce*, *La*, *Di* mit *Ca* und *Fl*; Ursprungsort: Muso in Columbien.

2) Phosphat von *Ce*, *La*, *Di*.

1) Es sind dies die Banden bei 483,2 $\mu\mu$ und 483,9 $\mu\mu$, die nur bei tiefer Temperatur getrennt sind, so wie die diffuse Gruppe zwischen 443 $\mu\mu$ und 446 $\mu\mu$.

ung zwischen der Größe und dem Sinne der Verschiebung der Banden in einem Magnetfelde (das heißt nach der Theorie von Lorentz dem Verhältnis der Ladung zur Masse und dem Vorzeichen der Ladung der absorbierenden Ionen) auf der einen Seite und den durch die Temperaturänderungen hervorgerufenen Veränderungen der Banden auf der anderen.

In einer weiteren Arbeit werden wir überdies noch sehen, daß die Änderungen der Schwingungszahlen der absorbierten Schwingungen unter dem Einflusse eines Magnetfeldes von der Temperatur unabhängig sind.

3. Es scheint kein Zusammenhang zwischen der Breite einer Bande und der Größe ihrer Verschiebung zu bestehen.

4. Die Banden, welche in den verschiedenen Hauptspektren eines und desselben Kristalls merklich dieselbe Lage einnehmen, scheinen dieselben Verschiebungen zu erfahren. Es scheint ferner, daß gewisse Banden, welche einander in den analogen Gruppen verschiedener, eine und dieselbe Substanz enthaltenden Kristalle entsprechen, vollkommen vergleichbare und vielleicht identische Verschiebungen erleiden (wie die Bande des Parisits bei 518,9 $\mu\mu$ und die des Tysonits bei 517,6 $\mu\mu$).

Die Veränderlichkeit im Sinne der durch die Temperaturänderungen hervorgebrachten Verschiebungen ist ein Umstand, dem wir unser Augenmerk zuwenden müssen. Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen beobachtet man gleichzeitig den eigentlichen Einfluß der Temperaturerniedrigung sowie den Einfluß der durch sie hervorgerufenen Volumenänderung. Die Versuche von Fizeau haben nun gezeigt, daß gewisse Kristalle, wenn ihre Temperatur geändert wird, sich nach gewissen Richtungen ausdehnen, während sie sich nach anderen Richtungen zusammenziehen.

Wenn für zwei absorbierende Moleküle, welche verschiedene Banden liefern, die Hauptrichtungen der Ausdehnung und der Zusammenziehung nicht dieselben sind, so wird es verständlich, daß die Veränderungen der Absorptionsbanden unter der Einwirkung einer und derselben Temperaturänderung an einer in geeigneter Weise orientierten Lichtschwingung einander entgegengesetzt gerichtet sein können, indem die eine einer Zusammenziehung, die andere einer Ausdehnung entspricht.

Aber diese Betrachtungen sind vielleicht auf die Kristalle des Xenotims, des Tysonits und des Parisits nicht anwendbar, und in diesem Falle könnte man die Hypothese aufstellen, daß die Zusammenziehung bei konstanter Temperatur und die Temperaturerniedrigung bei konstantem Volumen entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen würden. Man würde sich dann die Veränderlichkeit des Sinnes in den Verschiebungen der Banden bei den Temperaturänderungen unter konstantem Druck erklären können, je nachdem der eigentliche Einfluß der Volumenänderung oder der eigentliche Einfluß der Temperaturänderung das Übergewicht hat.

3. Änderungen in der Breite der Absorptionsbanden. — Während es bisher nicht möglich gewesen ist, irgendwelche Gesetzmäßigkeit in den Lagenänderungen der Banden zu erkennen, hat die Untersuchung der anomalen Dispersion in der Nachbarschaft der Banden die Möglichkeit gewährt, festzustellen, daß die Breitenänderungen der Banden unter dem Einflusse der Temperatur einem sehr einfachen Gesetze unterstehen.

Man kann bekanntlich zur Erklärung der selektiven Emission und Absorption annehmen, daß in den Atomen der Körper Elektronen vorhanden sind, welche an eine Gleichgewichtslage gebunden sind, und welche, wenn sie aus dieser Gleichgewichtslage entfernt werden, einer quasi-elastischen Kraft unterworfen sind, welche sie in eben diese Gleichgewichtslage zurückzubringen bestrebt ist. Um die Breite der Banden zu erklären, hat man angenommen, daß die schwingenden Elektronen einen ihrer Geschwindigkeit proportionalen Widerstand erfahren. Die Bewegungsgleichungen eines aus seiner Gleichgewichtslage entfernten Elektrons werden dann, wenn man diese Gleichgewichtslage zum Koordinatenanfangspunkt nimmt, und wenn man die Masse des Elektrons mit m bezeichnet:

$$\left.\begin{array}{l} m\dfrac{d^2x}{dt^2} + fx + g\dfrac{dx}{dt} = 0 \\ \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \\ \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \end{array}\right| . \qquad (1)$$

Diese Gleichungen behalten ihre Gültigkeit, wenn x, y, z nicht die Komponenten der Verschiebung eines vereinzelten Elektrons bezeichnen, sondern die Mittelwerte für die Komponenten der Verschiebung aller Elektronen derselben Art, die in einem Raume enthalten sind, der groß ist gegenüber den Abmessungen der Moleküle und klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes.

Unter diesen Verhältnissen bezeichnet der Widerstand $g\dfrac{dx}{dt}$ einen mittleren Widerstand und kann von einer anderen Ursache herrühren als von dem Widerstande, den jedes einzelne Elektron regelmäßig fortgesetzt erleidet. Die Dämpfung der Lichtschwingung würde beispielsweise aus den plötzlichen Stößen entstehen können, welche jedes einzelne der zahlreichen Elektronen unregelmäßig erfährt, welche zu einer Bande des Spektrums Veranlassung geben.

Wenn die Bewegung durch die elektrische

Kraft unterhalten wird, deren Sitz der Äther wird, wenn sich ein Lichtstrahlenbündel fortpflanzt, so erhält man eine um so weiter ausgebreitete Absorptionsbande, je größer die mittlere Dämpfung g ist. Bezeichnen x, y, z die Mittelwerte der Verschiebungskomponenten unter den vorstehend angegebenen Bedingungen, X, Y, Z die Komponenten des Mittelwertes der elektrischen Kraft, welcher jedes Elektron unterworfen ist, und e die Ladung eines jeden Elektrons, so erhält man das folgende System von Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2} + fx + g\frac{dx}{dt} &= eX \\ - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \\ - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \end{aligned}\right\}. \qquad (2)$$

Wendet man diese Gleichungen [1]) auf alle Elektronen der verschiedenen Arten an, so führen sie zu folgendem Ausdruck für den Wert des Brechungsindex n als Funktion der Periode $2\pi\vartheta$:

$$n^2(1-\varkappa^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2(\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2)}{(\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2)^2 + \vartheta^2\vartheta'^2_h}. \qquad (3)$$

$\varkappa$ bezeichnet den Absorptionskoeffizienten, $2\pi\vartheta_{oh}$ die Periode, welche der Mitte einer der Banden h entspricht; ε ist ein Koeffizient, welcher von der Substanz und von der betrachteten Bande h abhängt [2]); ϑ' endlich ist ein Parameter, welcher der mittleren Dämpfung g der Bewegung der absorbierenden Elektronen proportional ist. [3])

In den Kristallen sind die f und die g nach den drei Hauptrichtungen verschieden, und wir haben infolgedessen für diese Richtungen drei verschiedene Ausdrücke für den Brechungsexponenten. [4])

Betrachten wir nun den Ausdruck:

$$\frac{\varepsilon_h \vartheta^2(\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2)}{(\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2)^2 + \vartheta^2\vartheta'^2_h}, \qquad (4)$$

welcher von einer Bande h abhängt. Dieser Ausdruck stellt die Störung dar, welche durch die Bande h in die Kurve $n^2 = F(\vartheta)$ hineingebracht wird.

Wir wollen jetzt die Werte aufsuchen, für welche dieser Ausdruck ein Maximum und ein Minimum wird. Wir wollen

$$\delta = \vartheta - \vartheta_{oh}$$

setzen. Die Banden der Kristalle der seltenen Erden sind immer hinreichend fein, daß man δ gegenüber ϑ_{oh} vernachlässigen kann. Wir können infolgedessen schreiben:

$$\vartheta^2 - \vartheta_{oh}^2 = 2\vartheta_{oh}\delta. \qquad (5)$$

Wir wollen weiter das Quadrat $\varkappa^2$ des Absorptionskoeffizienten, der immer sehr klein ist, gegenüber der Einheit vernachlässigen. Dann haben wir das Maximum und das Minimum des Ausdrucks

$$\frac{\delta}{4\delta^2 + \vartheta'^2_h} \qquad (6)$$

zu bestimmen. Das Maximum und das Minimum treten bei

$$\delta = \pm\frac{\vartheta'_h}{2}$$

auf; folgerichtig stellt $2\pi\vartheta'_h$ für hinreichend feine Banden die Differenz der beiden Perioden dar, für welche die durch die Bande h in dem Verlaufe des Wertes n^2 hervorgerufene Störung am größten ist. Diese Differenz der Perioden ist also der mittleren Dämpfung g der Bewegung der absorbierenden Elektronen proportional und kann zur Messung dieser Dämpfung dienen.

Anomale Dispersion.

Die experimentelle Untersuchung der anomalen Dispersion in Kristallen kann nach der folgenden Methode bewerkstelligt werden: man schneidet eine Kristallplatte parallel zu zweien der Hauptrichtungen des Kristalls (parallel zur Achse, wenn der Kristall einachsig ist). Diese Platte stellt man so auf, daß die eine dieser beiden Richtungen horizontal, die andere vertikal verläuft, und bringt sie zwischen zwei gekreuzte und um 45^0 gegen die Horizontale geneigte Nicols. Entwirft man dann auf den Spalt des Spektroskops das Bild der Kristallplatte, so beobachtet man in dem Spektrum die senkrechten Fizeau- und Foucaultschen Streifen, welche den Strahlungen entsprechen, für welche der Phasenunterschied der beiden Schwingungen, welche den Kristall durchlaufen haben, gleich einer ganzen Zahl ist. Denken wir uns andererseits vor den Spalt des Spektroskops zwischen zwei gekreuzte und um 45^0 gegen die Horizontale geneigte Nicols einen Babinetschen Kompensator gesetzt und so angeordnet, daß der mittlere Streifen senkrecht zur Richtung des Spaltes verläuft. Schaltet man die Kristallplatte nicht zwischen die beiden Nicols ein, so erhält man im Spektrum eine horizontale schwarze Linie, welche dem Schnittpunkte des mittleren Streifens mit dem Spalte entspricht, und zu beiden Seiten dieser horizontalen Linie beobachtet man leicht geneigte schwarze Linien, welche den anderen Streifen des Kompensators entsprechen.

---

1) Siehe Drude, Wied. Ann. **48**, 542, 1893 und Lehrbuch der Optik, S. 362, 1906; H. A. Lorentz, Rapport au Congrès International de Physique **3**, 15, 1900; W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **4**, 460, 1901.

2) $\varepsilon_h = \frac{4\pi v^2 e^2 N_h \vartheta_{oh}^2}{h}$ in elektromagnetischen Einheiten. In dieser Gleichung bezeichnet v die Lichtgeschwindigkeit im Äther und N_h die Anzahl der Elektronen h in der Volumeneinheit.

3) $\vartheta_h' = \frac{\varepsilon_h}{m_h}\vartheta_{oh}^2$.

4) Jean Becquerel, diese Zeitschr. **8**, 632, 1907.

Wir wollen uns nun vorstellen, daß der Babinetsche Kompensator und die Kristallplatte gleichzeitig zwischen die beiden gekreuzten Nicols gebracht und in der vorstehend geschilderten Weise orientiert seien: dann wird der Kompensator den Gangunterschied erkennen lassen, der zwischen den beiden Schwingungen auftritt, welche von dem Kristall durchgelassen werden, das heißt also die Doppelbrechung des Kristalls. An Stelle der senkrechten Fizeau- und Foucaultschen Streifen, welche man mit dem Kristall allein erhalten würde, und an Stelle der wagerechten Streifen, welche der Kompensator für sich allein ergeben würde, beobachtet man im Spektrum geneigte Streifen, deren Neigung gleichzeitig von den beiden Indizes der Kristallplatte, von der Dicke dieser Platte und von dem zur Verwendung gelangenden Kompensator abhängt.

Diese Streifen werden beim Durchgang durch die Absorptionsbanden stark verschoben. Wir wollen nunmehr eine Bande betrachten, die nur in einem der beiden Hauptspektren vorkommt, und die von den übrigen Banden eines jeden der beiden Spektren genügend getrennt ist. Der Brechungsindex der absorbierten Schwingung ändert sich in der Nachbarschaft der Bande nach dem Gesetze der anomalen Dispersion; der andere Index dagegen zeigt eine regelmäßige Änderung, weil für die entsprechende Schwingung keine Absorption vorliegt.

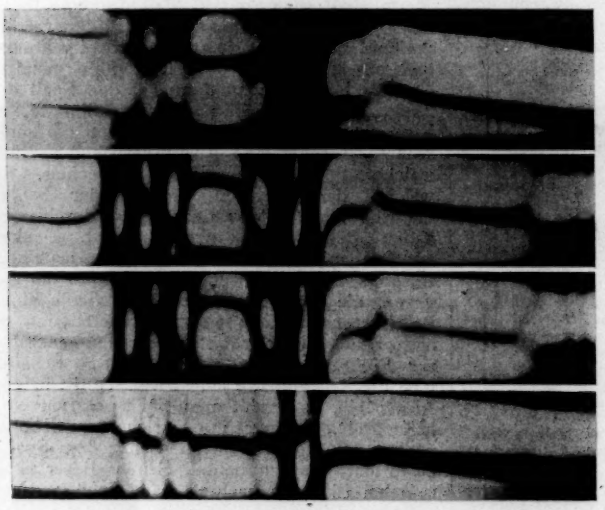
Es entsteht also ein anomaler Gangunterschied zwischen den beiden Schwingungen, welche von dem Kristall durchgelassen werden, und die Streifen erleiden eine Störung, welche die Kurve der anomalen Dispersion in der Nachbarschaft der betrachteten Bande verzeichnet.

Wenn jedes der beiden Hauptspektren je eine Bande an derselben Stelle enthält, so beobachtet man gleichfalls eine Störung, welche die anomale Doppelbrechung zu untersuchen gestattet, denn die Banden sind in den beiden Spektren niemals identisch. Die anomale Doppelbrechung ist in diesem Falle eine komplizierte Funktion der den beiden Banden entsprechenden Parameter.

Die Figuren 6 und 7 geben für zwei Gruppen des Tysonits die Streifen und ihre Verschiebung in der Nachbarschaft der Banden wieder.

In Figur 6 ist das Spektrum (1) mit einem Tysonitkristall von 1,7 mm Dicke bei einer Temperatur von $+ 20^0$ aufgenommen worden; die Spektren (2) und (3) sind mit demselben Kristall bei der Temperatur der flüssigen Luft erhalten worden.

Beim Spektrum (2) sind die beiden Nicols gekreuzt und um 45^0 gegen die Horizontale geneigt: die Streifen sind dann außerhalb der Absorptionsbanden schwarz und im Innern der Banden blasser. Beim Spektrum (3) ist der Polarisator so gedreht, daß man bei der Bande



Tysonit. Anomale Doppelbrechung in der gelbgrünen Gruppe. Erstes Spektrum des Rowlandschen Gitters. Maßstab: 1 mm entspricht 0,33 $\mu\mu$.
Bande a bei 582,5 $\mu\mu$.
1. Anomale Doppelbrechung bei $+20^0$ C;
Dicke der Kristallplatte 1,7 mm.
2. Anomale Doppelbrechung bei -188^0 C;
Dicke der Kristallplatte 1,7 mm.
Polarisator und Analysator sind um 45^0 gegen die Horizontale geneigt.
3. Anomale Doppelbrechung bei -188^0 C;
Der Polarisator ist um 57^0, der Analysator um 45^0 gegen die Horizontale geneigt.
4. Anomale Doppelbrechung bei -188^0 C;
Dicke der Kristallplatte 0,3 mm.

Fig. 6.

Fig. 7.

Tysonit. Anomale Doppelbrechung in der grünen Gruppe. Erstes Spektrum des Rowlandschen Gitters.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,33 $\mu\mu$.
1. Anomale Doppelbrechung bei + 20° C.
2. Anomale Doppelbrechung bei — 188° C.
Dicke der Kristallplatte 1,7 mm.

(*a*) den schwarzen Streifen an den Stellen der größten Störung der Dispersionskurve erhält.

Wir wollen nun eben diese Bande (*a*) betrachten, welche allein dem gewöhnlichen Spektrum angehört und die im vorstehenden angegebenen Bedingungen für die Untersuchung der anomalen Dispersion recht gut erfüllt. Im Innern der Bande erleidet nur eine der beiden Schwingungen eine Absorption. Infolgedessen haben, wenn die beiden Nicols gekreuzt und um 45° gegen die Horizontale geneigt sind, die beiden durchgelassenen Schwingungen nicht die gleiche Intensität, und der Streifen ist dann nicht schwarz. Um Auslöschung zu erhalten, braucht man dann nur den Polarisator so zu drehen, daß die nichtabsorbierte Schwingung, bevor sie durch den Kristall hindurchtritt, eine solche Schwächung erfährt, daß nach dem Austritt aus der Kristallplatte die beiden Schwingungen dieselbe Intensität besitzen. Auf diese Weise kann man nach und nach an sämtlichen Punkten des Streifens im Innern der Bande Auslöschung erhalten, und wenn man dann die Erscheinung in einem Okular beobachtet, während man den Polarisator dreht, so sieht man, wie der Punkt, an welchem die Auslöschung stattfindet, in seinem Verlaufe den Streifen im Innern der Bande bezeichnet.

Das Spektrum (4) in Figur 6 ist bei der Temperatur der flüssigen Luft mit einer Kristallplatte von 0,3 mm Dicke aufgenommen worden.

Figur 7 gibt die Verschiebung der Streifen in der grünen Gruppe des Tysonits bei einer 1,7 mm dicken Kristallplatte wieder. Man sieht daran, um wieviel größer diese Verschiebungen bei der Temperatur der flüssigen Luft sind als bei gewöhnlicher Temperatur.

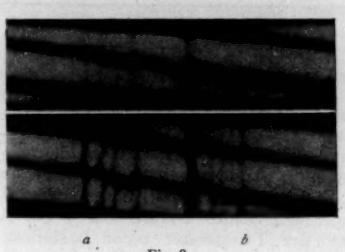


Fig. 8.

Xenotim. Anomale Doppelbrechung im grünen Spektralgebiet. Zweites Spektrum des Rowlandschen Gitters.
Maßstab: 1 mm entspricht 0,16 $\mu\mu$.
Bande *a* bei 520,61 $\mu\mu$,
Bande *b* bei 525,17 $\mu\mu$.
1. Anomale Doppelbrechung bei + 20° C.
2. Anomale Doppelbrechung bei — 188° C.
Dicke der Kristallplatte 0,3 mm.

Figur 8 zeigt die anomale Doppelbrechung im Xenotim in der Nachbarschaft der Banden einer der Hauptgruppen.

Wenn die Banden recht fein und intensiv sind, so ändert sich der Index in der Umgebung der Punkte größter Störung, die hier praktisch einer Umstülpung gleicht, sehr schnell. Es kann hier also hinsichtlich der für die Messung der Dämpfung zu beobachtenden Punkte nur geringe Unsicherheit herrschen.

Zweite Methode.

Die Anwendung dieser Interferenzstreifenmethode begegnet bei den Xenotimkristallen Schwierigkeiten. Diese Kristalle besitzen nämlich zu feine Banden, als daß es möglich wäre, die Breite ϑ' mit ebenso großer Genauigkeit zu messen wie beim Tysonit. Außerdem lösen sich die breitesten Banden in Komponenten auf und sind im allgemeinen nicht genügend voneinander isoliert. Unter solchen Umständen habe ich beim Xenotim eine andere Methode angewendet. Diese Methode gründet sich auf die Beobachtung der magneto-optischen Erscheinungen, und sie hat den Vorteil, auch auf die ganz feinen Banden Anwendung finden zu können, gleichviel ob diese beiden Spektren gemeinsam sind oder nicht.

Wenn das Lichtstrahlenbündel senkrecht zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes verläuft, und die optische Achse des Kristalles parallel zur Feldrichtung gerichtet ist, so verbreitern sich die Absorptionsbanden des ordentlichen Spektrums (Schwingungen senkrecht zur Feldrichtung) in einem schwachen Felde, und bei hinreichend großer Intensität teilen sie sich in zwei symmetrische Komponenten. Man kann die Intensitäten des Magnetfeldes, bei denen das Duplett auftritt, für zwei verschiedene

Wellenlängen in $\mu\mu$ bei $+20^0$	Verhältnis der Dämpfungen ϑ'
479,1 (außerordentliches Spektrum)	$1{,}83 \pm 0{,}04$ (Mittel aus 10 Messungen)
517,6 (ordentliches „)	$1{,}84 \pm 0{,}03$ („ „ 10 „)
523,5 („ „)	$1{,}83 \pm 0{,}06$ („ „ 10 „)
582,5 („ „)	$1{,}85 \pm 0{,}03$ („ „ 15 „)

Temperaturen angenähert berechnen. Nun werden die Änderungen der Frequenz, welche die Elektronenbewegung unter dem Einfluß eines Magnetfeldes erfährt, durch die Änderungen der Temperatur nicht beeinflußt; aus der früher[1]) entwickelten Theorie ergibt sich daher, daß das Verhältnis der Feldstärken der Magnetfelder, bei denen diese Verdoppelung hervorgebracht wird, gleich dem Verhältnis der Dämpfungen ist. (Dabei ist immer vorausgesetzt, daß die Dämpfung ϑ' unabhängig vom Magnetfelde ist.)

Die Messungen, welche ich nach dieser Methode angestellt habe, sind viel weniger genau als die, welche man nach der früher beschriebenen Methode am Tysonit erhält. Sie liefern auch nur rohe Näherungswerte für das Verhältnis der Dämpfungen bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Messungsergebnisse.

Die Untersuchung der Dispersion wurde nach der Streifenmethode in der Nachbarschaft einiger Banden des Tysonits ausgeführt, welche hierfür geeignete Verhältnisse bieten. Diese Banden gehören nämlich nur dem einen der beiden Spektren an, oder vielmehr, sie besitzen in den beiden Spektren so sehr verschiedene Intensität, daß man im Hinblick auf die anomale Doppelbrechung die Verhältnisse so auffassen kann, als kämen sie nur in einem der beiden Spektren vor. Außerdem erscheinen sie einfach oder doch aus zwei Banden von so verschiedener Intensität zusammengesetzt, daß eine von beiden vernachlässigt werden kann. Endlich sind diese Banden von den übrigen Banden jedes der beiden Spektren hinreichend weit entfernt, daß ihr Eigeneffekt beobachtet werden kann.

Die Intensität der Banden bei 479,1 $\mu\mu$, 517,6 $\mu\mu$ und 523,4 $\mu\mu$ nimmt von $+20^0$ bis -188^0 beträchtlich zu. Bei diesen Banden ändert sich die Verschiebung der Streifen in solchem Verhältnis, daß man sie bei diesen beiden Temperaturen nur mit Kristallplatten von verschiedener Dicke bequem beobachten kann. Ich habe bei gewöhnlicher Temperatur eine Platte von 1,7 mm Dicke und bei der Temperatur der flüssigen Luft eine 0,3 mm dicke Platte benutzt.

Für die Bande bei 582,2 $\mu\mu$ (siehe Fig. 6, *a*), deren Intensität sich nur wenig ändert, habe ich bei $+20^0$ und bei -188^0 eine und dieselbe Platte von 1,7 mm Dicke verwendet.

Die mit einem Okularmikrometer angestellten Messungen haben für das Verhältnis der Dämpfungen ϑ' zwischen der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur ($+20^0$) und der Temperatur der flüssigen Luft (-186^0 bis -190^0) die Werte in obenstehender Tabelle ergeben.

Es ist sehr wesentlich, folgendes festzustellen: Dieses Verhältnis ist merklich das gleiche, einerlei wie groß die Breite der Banden ist, und es ergibt sich als sehr nahe gleich dem Verhältnis der Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen; dieses letztere Verhältnis liegt nämlich zwischen 1,83 und 1,87, je nachdem, ob die Temperatur der flüssigen Luft, die ja mit dem Mischungsverhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff veränderlich ist, -186^0 oder -190^0 beträgt.

Weitere Messungen habe ich unter Zugrundelegung einer mittleren Temperatur ausgeführt. Diese mittlere Temperatur erzielte ich mittels eines Gemisches von fester Kohlensäure mit Äther; sie liegt nahezu bei -80^0. Das Verhältnis der Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen beträgt jetzt ungefähr 1,23, und die Verhältnisse zwischen den Breiten der Banden ergaben sich als sehr nahe bei diesem Werte liegend, nämlich zu 1,2 für die Bande bei 523,5 $\mu\mu$ und zu 1,25 für die Bande bei 582,5 $\mu\mu$.

Ich habe dann den Kristall zunächst in heißes Wasser und danach in flüssige Luft getaucht. Die absolute Temperatur des heißen Wassers ist nun ungefähr viermal so hoch wie die der flüssigen Luft, und ich habe bei diesen Versuchen für das Verhältnis der Breiten Zahlen erhalten, welche sehr nahe bei 2 liegen:

Wellenlängen in $\mu\mu$ bei $+20^0$	Verhältnis der Breiten oder der Dämpfungen	Verhältnis der Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen
517.6	$1{,}94 \pm 0{,}07$	zwischen $+58^0$ und -188^0 1,97
523,5	$2{,}12 \pm 0{,}15$	„ $+69^0$ „ -188^0 2,01
582,5	$1{,}97 \pm 0{,}03$	„ $+60^0$ „ -188^0 1,98

Endlich hat die magneto-optische Methode, die ja viel ungenauer ist, zwischen $+20^0$ und der Temperatur der flüssigen Luft die folgenden Ergebnisse geliefert; diese beziehen sich auf zwei feine Banden im ordentlichen Spektrum

1) Jean Becquerel, diese Zeitschr. **8**, 632, 1906.

des Xenotims und auf eine Bande im außerordentlichen Spektrum dieses Kristalles, welche bei parallel zur Richtung des Magnetfeldes verlaufender Schwingung ebenfalls ein symmetrisches Duplett liefert.

Wellenlängen in $\mu\mu$	Verhältnis der Dämpfungen
522,15 (ordentliches Spektrum)	1,8
656,44 („ „)	1,7 bis 1,8
657,3 (außerordentl. „)	1,7 bis 1,8

Wir werden somit zu folgendem Gesetz geführt:

Die Breite jeder Absorptionsbande, gemessen zwischen den Maximis der Störung der Dispersionskurve, ändert sich proportional mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur.

In der Dispersionstheorie, auf die ich weiter oben hingewiesen habe, läßt sich dieses Gesetz folgendermaßen aussprechen:

Die mittlere Dämpfung der Schwingung der absorbierenden Elektronen ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional.

IV. Theoretische Betrachtungen über die Breite der Spektralbanden.

Die innige Beziehung zwischen der Breite der Banden und der Wärmebewegung, die wir im vorstehenden experimentell festgestellt haben, bietet großes Interesse, denn sie scheint uns auf die letzte Ursache für die Breite der Absorptionsbanden der festen Körper und ebenso für die Verbreiterung der Linien der Dämpfe führen zu sollen.

Da die absolute Temperatur der Translationsenergie der Moleküle proportional ist, so bedeutet das im vorstehenden entwickelte Gesetz, daß die Breite der Banden der mittleren Translationsgeschwindigkeit der Moleküle proportional ist.

Herr Otto Schönrock hat in zwei kürzlich veröffentlichten sehr interessanten Arbeiten[1]) nachgewiesen, daß die Breite der Spektrallinien in den Gasen nicht nur aus der Geschwindigkeit der Bewegung der Moleküle, welche die Träger der Emissionszentren sind (Doppler-Fizeausches Prinzip), sondern auch aus den Zusammenstößen sich ergeben kann, welche zwischen den Molekülen vorkommen. Diese Zusammenstöße bedeuten nämlich plötzliche und zufällige Veränderungen der Phase, der Amplitude und der Richtung der Bewegung der Elektronen. Infolgedessen hört das emittierte oder absorbierte Licht auf, homogen zu sein, selbst dann, wenn alle Elektronen Bewegungen von derselben Periode besitzen. Die Breite der Banden ist also eine Funktion der mittleren Länge der zwischen zwei Zusammenstößen emittierten Wellenzüge.

Berechnet man auf Grund dieser Betrachtungen die Verteilung der emittierten oder absorbierten Intensität zu beiden Seiten der Mitte einer Bande, so gelangt man zu einer Kurve, welche durch eine Gleichung von der Form:

$$i = c\,\frac{\sin^2\alpha}{\alpha^2} \qquad (7)$$

dargestellt wird. Darin ist c eine Konstante und α eine Variable.

Diese Kurve, welche in befriedigender Weise mit den von Michelson aufgestellten Kurven für die Sichtbarkeit zusammenfällt, besitzt ein Hauptmaximum für $\alpha = 0$ und eine Reihe gegenüber diesem Hauptmaximum sehr schwacher Maxima, deren Amplitude sehr schnell abnimmt. In der Umgebung des Hauptmaximums, das heißt für die eigentliche Bande, hat die Intensitätsverteilung durchaus denselben Charakter wie die Verteilung, welche sich nach der vorübergehend angenommenen Hypothese eines der Geschwindigkeit der Elektronen proportionalen Widerstandes ergeben würde.

Herr Otto Schönrock weist nach, daß die halbe Breite der Banden, an der Differenz der Wellenlängen der beiden Schwingungen gemessen, für welche die Intensität die Hälfte ihres Höchstwertes beträgt, dem Quadrate der Wellenlänge der Mitte der Bande proportional und der Länge r des zwischen zwei Zusammenstößen emittierten Wellenzuges umgekehrt proportional ist:

$$\delta = \frac{1{,}3915\,\lambda_0^2}{\pi r} = \frac{1{,}3915\,\lambda_0^2 u}{\pi c L}, \qquad (8)$$

wo u die mittlere Translationsgeschwindigkeit des Moleküls, L seine mittlere Weglänge und c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

Die Geschwindigkeit u ist proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur T und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte des Gases; man kann infolgedessen schreiben:

$$\delta = A\,\frac{\lambda_0^2}{L}\sqrt{\frac{T}{M}}. \qquad (9)$$

Hier ist A eine Konstante, und M bedeutet das Molekulargewicht.

Andererseits haben wir für den Ausdruck der mittleren freien Weglänge die bekannte Formel:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi}\,\frac{l^3}{\varrho^2}, \qquad (10)$$

in welcher l den mittleren Abstand zwischen den Mittelpunkten der Moleküle und ϱ die Ent-

1) Otto Schönrock, Ann. d. Phys. (4) **20**, 995, 1906 und **22**, 210, 1907.

fernung zwischen den Mittelpunkten zweier Moleküle im Augenblicke ihres Zusammenprallens bezeichnet.

Wir wollen annehmen, daß eine und dieselbe Masse eines Dampfes unter konstantem Volumen gehalten werde, und daß sich die Temperatur ändere. Durch die Temperaturänderung verändert sich l nicht, und ϱ kann nur wenig geändert werden. L bleibt also nahezu konstant. Infolgedessen ist im vorliegenden Falle gemäß der Formel (9) die von den Zusammenstößen herrührende Verbreiterung der Banden merklich proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

Auf einem anderen Wege führt die Anwendung des Doppler-Fizeauschen Prinzips gleichfalls zu demselben Gesetze.

Die vorstehenden theoretischen Betrachtungen gelten für Gase, während die Gesetzmäßigkeit experimentell an festen Körpern festgestellt worden ist. Da die Breite der Banden in den festen Körpern viel zu groß ist, um aus dem Doppler-Fizeauschen Prinzip erklärt werden zu können, so glaube ich, daß sie zum größeren Teile von den außerordentlich zahlreichen Zusammenstößen der Moleküle untereinander herrührt.

In diesem Gedankenzusammenhange kann man die Hypothese aufstellen, daß die Feinheit der Banden bei den Kristallen der seltenen Erden vielleicht von der Größe der Masse der Moleküle herrührt, welche durch die Vereinigung von Atomen einer großen Anzahl von Körpern gebildet werden; diese schweren Moleküle würden eine geringe Translationsgeschwindigkeit besitzen. Wenn ferner die Moleküle durch große Zwischenräume voneinander getrennt sind, und wenn ihr Volumen nicht zu beträchtlich ist, so können die Zusammenstöße verhältnismäßig wenig zahlreich sein.

Es ist andererseits sehr wohl möglich, daß Zusammenstöße zwischen den schwingenden Elektronen und den freien Leitungselektronen, welche an der Wärmebewegung teilnehmen, eine weitere Ursache für die Verbreiterung der Banden abgeben.

Hoffentlich tragen diese wenigen Bemerkungen dazu bei, die Aufmerksamkeit auf das Interesse zu lenken, welches vom Standpunkte der Erforschung der Konstitution der Materie eine kinetische Theorie der festen Körper, und insbesondere der kristallisierten Körper, bieten würde.

V. Schlußbemerkungen.

Fassen wir das Vorstehende zusammen, so haben die hier mitgeteilten Untersuchungen eine ganze Anzahl älterer Beobachtungen bestätigt und gleichzeitig zu mehreren neuen Ergebnissen geführt, nämlich:

1. Die Änderungen der Temperatur bei konstantem Druck beeinflussen bei den Kristallen der seltenen Erden die Schwingungsperiode der absorbierenden Elektronen. Unter dem Einfluß einer Abkühlung verschieben sich die Absorptionsbanden in den meisten Fällen nach der Seite der kleineren Wellenlängen hin; indessen verschiebt sich eine gewisse Anzahl von Banden im entgegengesetzten Sinne.

2. Die Breite und die Intensität der Absorptionsbanden ändern sich, wenn sich die Temperatur ändert. Wenn die Temperatur sinkt, so nimmt die Breite sämtlicher Banden ab. Dabei nehmen die Absorptionsmaxima fast immer zu; einige Banden indessen nehmen, während sie sich zusammenziehen, an Intensität ab: bei diesen letztgenannten Banden muß die auf die Masseneinheit entfallende Anzahl der absorbierenden Elektronen abnehmen, wenn die Temperatur sinkt.

3. Wie mein Vater festgestellt hat, erfahren die Banden der Phosphoreszenzemission der Uranylsalze vollkommen ähnliche Änderungen, die mit den Veränderungen der Absorptionsbanden eben dieser Körper eng verknüpft sind.

4. Die seit langer Zeit beobachteten Farbenänderungen der Körper unter dem Einfluß der Temperaturänderungen sind eine Folge der Veränderungen, welche die Absorptionsbanden erleiden.

5. Ein experimentell aufgestelltes einfaches Gesetz beherrscht die Breitenänderungen der Banden der Kristalle. Die Periodendifferenz der beiden Schwingungen, welche zu beiden Seiten der Mitte einer jeden Bande den Maximis der Störung in der Dispersionskurve entsprechen, ändert sich proportional mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur.

6. Die kinetische Theorie gestattet, eine ähnliche Gesetzmäßigkeit für die Gase vorauszusagen, und Betrachtungen, analog denen, die man aus der Gastheorie herleiten kann, müssen sich auf die festen Körper anwenden lassen. Bei den festen Körpern muß die im allgemeinen ziemlich beträchtliche Breite der Banden aller Wahrscheinlichkeit nach zum größeren Teile von einer sehr großen Anzahl von Zusammenstößen zwischen den Molekülen herrühren.

Den 7. September 1907.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 18. September 1907.)

Zur Frage der Gewichtsänderung von „Sanduhren" während des Fallens der Sandteilchen.

Von F. Pockels.

In seiner Dissertation (Marburg 1906), die vom Einfluß suspendierter Teilchen auf Gewicht und Auftrieb von Flüssigkeiten handelt (— im Auszug in Ann. d. Phys. **23**, 317, 1907 veröffentlicht —), erwähnt Herr B. Löffler Versuche, durch welche er eine Gewichtsänderung von Sanduhren während des Fallens der Sandteilchen nachgewiesen haben will, und verweist wegen genauerer Angaben über diese Versuche und deren theoretischer Deutung auf eine Mitteilung von Herrn F. Richarz in den Sitzungsber. der Ges. z. Beförderung d. ges. Naturwiss. zu Marburg vom 8. Mai 1907. Zu den dort S. 95 ff. gegebenen theoretischen Überlegungen möchte ich mir die folgenden berichtigenden Bemerkungen erlauben, da ich denke, daß das in Rede stehende Problem (welches übrigens das in dieser Zeitschr. **7**, 335—36 u. 400, 1906, diskutierte „Fliegenproblem" als Grenzfall enthält) allgemeinerem Interesse begegnen dürfte.

Es wird gefragt nach dem Gewicht einer geschlossenen Sanduhr während des stationären Fallens des Sandstrahls. Wird zunächst von dem Luftwiderstand ganz abgesehen, so daß die Sandteilchen nach dem Austritt aus der Öffnung des oberen Gefäßes die Beschleunigung des freien Falles besitzen, so kommt für das Gesamtgewicht dasjenige $m \cdot g$ der den Sandstrahl bildenden Teilchen in Fortfall, wogegen die Stoßwirkung der auf den Boden auftreffenden Teilchen das Gewicht vermehrt. Letztere ist $\mu \cdot u'$, wenn μ die Masse der in der Zeiteinheit auftreffenden Teilchen, u' ihre Geschwindigkeit ist. Also ist die ganze Gewichtsänderung $\delta G = \mu u' - mg$. Herr Richarz setzt nun

$$\mu = u' \varepsilon q \,, \quad m = h \varepsilon q \,,$$

wo h die Höhe, q den Querschnitt, ε die Dichtigkeit des Sandstrahls (nicht der einzelnen Sandteilchen) bezeichnen soll, und findet so unter Benutzung des Fallgesetzes das Resultat

$$\delta G = + mg \,,$$

also eine Gewichtsvermehrung um das Gewicht des Sandstrahls. Für den Fall, daß die fallenden Teilchen Reibungswiderstand erfahren, findet er von dessen Größe abhängige, zwischen $+mg$ und $-mg$ liegende Werte von δG.

Dieses überraschende Resultat beruht indessen auf der irrtümlichen Annahme, daß ε und q (oder doch $\varepsilon \cdot q$) als Konstante zu behandeln seien. In Wahrheit ist aber beim stationären Zustand längs des Strahls nicht εq, sondern $\varepsilon q u$, dies ist die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt hindurchgehende Masse, konstant, also

$$\varepsilon q = (\varepsilon q)_0 \cdot \frac{u_0}{u} \,,$$

wo u_0 die Anfangsgeschwindigkeit ist, mit der die Sandteilchen aus der Öffnung austreten. Bei fehlender Reibung (also bei völlig evakuiertem Sanduhrgefäß) ist dabei $u = \sqrt{u_0^2 + 2gz}$, mithin

$$\varepsilon q = \frac{(\varepsilon q)_0 \, u_0}{\sqrt{u_0^2 + 2gz}} \,.$$

Die Masse des ganzen freifallenden Strahls ist nun

$$m = \int_0^h \varepsilon q \, dz = (\varepsilon q)_0 \frac{u_0}{g} \Big[\sqrt{u_0^2 + 2gz} \Big]_0^h$$

$$= \frac{(\varepsilon q)_0}{g} u_0 (u' - u_0) \,,$$

somit die entsprechende Gewichtsverminderung

$$-\delta G_1 = (\varepsilon q)_0 \, u_0 (u' - u_0) \,.$$

Die Gewichtsvermehrung durch den Stoß des mit der Geschwindigkeit u' auftreffenden Strahls ist allgemein (einerlei, ob der Fall ohne oder mit Reibung erfolgt)

$$\delta G_2 = \mu u' = \varepsilon' q' u'^2 = (\varepsilon q)_0 \, u_0 \, u' \,.$$

Davon ist jedoch in Abzug zu bringen die auf das obere Gefäß ausgeübte Reaktionswirkung der mit der Anfangsgeschwindigkeit u_0 austretenden Sandteilchen vom Betrage

$$-\delta G_3 = (\varepsilon q)_0 \, u_0^2 \,.$$

Also erhält man für die gesamte Gewichtsänderung infolge des stationären Fallens des Sandstrahls:

$$\delta G = \delta G_1 + \delta G_2 + \delta G_3 = (\varepsilon q)_0 \{ u_0 (u_0 - u') + u_0 u' - u_0^2 \} = 0 \,.$$

Daß nun dieses Resultat, wie von vornherein zu erwarten, auch bei beliebigem Reibungswiderstande der fallenden Teilchen gilt, läßt sich wie folgt beweisen.

Es gilt dann für die Beschleunigung das Gesetz

$$\frac{du}{dt} = g - \varrho \,,$$

wo ϱ als Funktion von u angesehen werden kann. Die gleichzeitig im Fall begriffene Masse ist

$$m = (\varepsilon q)_0 \, u_0 \int_0^h \frac{dz}{u} = (\varepsilon q)_0 \, u_0 \, T \,,$$

wo T die Fallzeit bedeutet, die gegeben ist durch

$$T = \int \frac{du}{g - \varrho} \,.$$

Somit ist die Gewichtsverminderung infolge der schwebenden Masse

$$-\delta G_1' = (\varepsilon q)_0 \, u_0 g \, T \,.$$

Dazu kommt jetzt aber eine Gewichtsvermehrung durch die Reaktion gegen die den Fall verzögernden Reibungskräfte, welche, ganz einerlei, in welcher Weise sie sich auf das Gefäß überträgt (sofern nur dasselbe ganz geschlossen ist), gegeben ist durch:

$$\delta G''_1 = \int \varepsilon q \varrho \, dz = (\varepsilon q)_0 u_0 \int \varrho \frac{dz}{u}$$
$$= (\varepsilon q)_0 u_0 \int \varrho \, dt,$$

so daß die ganze Gewichtsverminderung infolge des Falles ist:

$$-\delta G_1 = -(\delta G'_1 + \delta G''_1) = (\varepsilon q)_0 u_0 f (g - \varrho) dt$$
$$= (\varepsilon q)_0 u_0 f d u = (\varepsilon q)_0 u_0 (u' - u_0).$$

Dies ist derselbe Ausdruck, der bei fehlender Reibung galt, und da auch $\delta G_2 + \delta G_3$, wie aus der obigen Ableitung ersichtlich, durch denselben Ausdruck wie dort gegeben ist, so folgt wieder

$$\delta G = 0.$$

Eine Gewichtsänderung ist also während des stationären Ausströmens auf keinen Fall zu erwarten. Durch was für Fehlerquellen die kleinen und unregelmäßigen Gewichtsänderungen, welche Herr Löffler an zwei luftgefüllten Sanduhren beobachtet hat, vorgetäuscht waren, entzieht sich meiner Beurteilung.

Eine Wirkung des Ausfließens auf die Wage kann nur stattfinden während des sehr kurzen Zeitintervalls vom Beginn des Ausfließens bis zum Auftreffen der ersten Sandteilchen auf den Boden, sowie während desjenigen vom Aufhören des Ausfließens bis zum Auftreffen der letzten Teilchen, und zwar während des ersteren eine Gewichtsverminderung, während des letzteren eine Gewichtsvermehrung. —

(Eingegangen 16. Oktober 1907.)

Über eine neue Dampfdruck-Interpolationsformel.

Von Emil Bose.

Die Frage nach geeigneten mathematischen Ausdrücken für die Darstellung der Dampfdruck- und Dissoziationsdruckkurven ist durch die grundlegenden Arbeiten Nernsts über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen [1]) zu einem Gegenstande von besonderer Wichtigkeit geworden.

Nernst gelangte zu einem Ausdruck für den Logarithmus des Dampfdruckes, der, wenn wir von der theoretischen Bedeutung der Konstanten absehen, die Form besitzt:

$$\log p = A + BT + C \log T + D \cdot \frac{1}{T}.$$

Die Nernstsche Form der Dampf- und Dissoziationsdruckformel stellt sich somit als eine Vervollständigung des Dupré-Rankineschen Dampfdruckgesetzes dar, das sich von obiger Gleichung bekanntlich durch das Fehlen des der absoluten Temperatur proportionalen Gliedes unterscheidet.

Die Dupré-Rankinesche Formel ist von Juliusburger [1]) zum Gegenstande einer eingehenden Studie gemacht worden, bei der sich zeigte, daß die Formel, obgleich ihre theoretische Ableitung speziell den für den unteren Teil der Dampfdruckkurve maßgebenden Verhältnissen Rechnung trägt, doch sich auch dem oberen Teile der Kurve bis zum kritischen Punkte verhältnismäßig gut anzupassen vermag.

Dabei ist freilich vorausgesetzt, daß von der theoretischen Bedeutung der Konstanten kein Gebrauch gemacht wird, dieselben vielmehr aus Dampfdruckbeobachtungen und zwar am besten unter Zuhilfenahme der Ausgleichsrechnung ermittelt werden.

Es läßt sich jedoch durch eingehenderes Studium der Juliusburgerschen Arbeit leicht übersehen, daß in den Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung nach Rankines Formel stets ein ausgeprägter Gang zurückbleibt, der weit über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausgeht.

Nun ist natürlich ohne weiteres klar, daß die Nernstsche Formel ebenfalls unter Berechnung der Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate auf das gleiche Beobachtungsmaterial angewendet eine bessere Anpassung an die beobachteten Werte und einen geringeren systematischen Gang der Abweichungen ergeben muß als die Dupré-Rankinesche Formel. (Andernfalls würde ja die Ausgleichsrechnung für die Konstante B den Wert Null liefern müssen.)

Es erschien mir nun gelegentlich von anderen Arbeiten, die mich zum Suchen nach geeigneten Interpolationsformeln für beschränkte Strecken von Dampfdruckkurven veranlaßten, wünschenswert, auch die Nernstsche Formel auf systematische Abweichungen zu prüfen und nachzusehen, ob dieselben sich nicht eventuell durch eine weitere Vervollständigung der Gleichung beseitigen ließen.

Da im allgemeinen bei sehr genauen Dampfdruckmessungen und nicht allzu kleinen Drucken

1) Insbesondere Göttinger Nachrichten Math. phys. Kl. S. 1, 1906.

1) Paul Juliusburger, Inaugural-Diss. München 1900, Im Auszuge Ann. d. Phys. **3**, 618, 1900.

die Temperaturmessung die Hauptschwierigkeit ist, so habe ich für die Ausgleichsrechnungen stets nur das Temperaturgebiet von — 20 bis + 100 Grad Celsius zugrunde gelegt. Ehe ich aber auf die Erörterung der mit der Nernstschen Gleichung angestellten Rechnungen eingehe, sei kurz der Gang derjenigen Überlegungen angegeben, welche mich zu einer recht genauen Interpolationsformel für die mittleren und oberen Teile der Dampfdruckkurve geführt haben.

Nernst hat in seiner obengenannten Arbeit eine Figur gegeben, welche für eine Reihe von Substanzen $\log \frac{\pi}{p}$ als Funktion von $\frac{\tau}{T} - 1$ darstellt, wo π und τ kritischer Druck resp. kritische Temperatur sind. Die sämtlichen Kurven gehen nahezu gradlinig vom Anfangspunkte aus, sind jedoch meist schwach gekrümmt und zeigen bei genauerer Betrachtung auch zum Teil Wendepunkte. Jedenfalls aber ist anzunehmen, daß sich das erste Stück der Kurven durch einen Ausdruck von der Form

$$\log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right) + b\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)^2 + c\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)^3$$

mit hohem Grade von Genauigkeit approximieren lassen wird. Dieser Ausdruck läßt sich leicht zu einer Dampfdruck-Interpolationsformel umformen, die nach den reziproken Werten der Potenzen der absoluten Temperatur fortschreitet. Wir schreiben dazu

$$\log p = \log \pi + a\tau\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}\right) + b\tau^2\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}\right)^2 + c\tau^3\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}\right)^3$$

ordnen nach Potenzen von $\frac{1}{T}$, bezeichnen das von $\frac{1}{T}$ freie Glied mit A', die Koeffizienten der drei Potenzen von $\frac{1}{T}$ mit B', C' und D' und erhalten

$$\log p = A' + B'\frac{1}{T} + C'\frac{1}{T^2} + D'\frac{1}{T^3}.$$

Da der annähernd geradlinige Verlauf von $\log \frac{p}{\pi} = f\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$ nur für niedrige Werte von $\frac{\tau}{T} - 1$, demnach nicht für relativ niedrige Werte von T gilt, so wird die Formel sich als Interpolationsformel in erster Linie den oberen Teilen der Dampfdruckkurven anzupassen vermögen. Das tut sie denn in der Tat auch, und soweit es nur die recht genaue Darstellung beschränkter Teile von Dampfdruckkurven zu Interpolationszwecken gilt, erweist sich die Gleichung

$$\log p = A' + B'\frac{1}{T} + C'\frac{1}{T^2} + D'\frac{1}{T^3}$$

der Gleichung

$$\log p = A + BT + C\log T + D\frac{1}{T}$$

meist erheblich überlegen. Dasselbe gilt für Extrapolationen gegen die kritische Temperatur hin, während die letztere Formel natürlich für die Darstellung der gesamten Dampfdruckkurve unzweifelhaft den Vorzug verdient.[1]) Das nachfolgende Tabellenmaterial zeigt für eine Reihe von 8 Substanzen vergleichsweise das Verhalten der beiden Formeln. Abgesehen von der ersten Kolumne, in welcher die Celsiustemperaturen, also die Werte von $T - 273$, gegeben sind, gruppiert sich jede dieser Tabellen symmetrisch um die Kolumne 5 p (beob.), derart, daß links die Nernstsche Form des Dampfdruckgesetzes, rechts die reziproke Potenzreihe den Spalten zur Unterlage dient. Für jede dieser Formeln ist nämlich, nach links, bezw. rechts sich anreihend, zunächst p (ber.) dann die Abweichung $\Delta p = p$ (beob.) $- p$ (ber.) und schließlich die relative Abweichung $\frac{\Delta p}{p}$ gegeben. Die Konstanten sind in jedem Falle aus sämtlichen Beobachtungen zwischen —20 und +100° Celsius inkl. (entnommen der 3. Auflage des Landolt-Börnstein) nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die betreffenden Formeln finden sich links und rechts über jeder Tabelle. Für tatkräftige Unterstützung bei den recht mühevollen Ausgleichsrechnungen zur Bestimmung der Konstanten bin ich namentlich Fräulein Mathea Ström, des weiteren aber auch meiner Frau zu aufrichtigstem Danke verpflichtet, den ich beiden auch an dieser Stelle abstatten möchte.

1) Zu der Interpolationsformel, die nach reziproken Potenzen der absoluten Temperatur fortschreitet, gelangt man übrigens ohne weiteres, wenn man bei der Rechnung, die Nernst S. 3 seiner oben zitierten Arbeit ausführt, Q als nach reziproken Potenzen von T fortschreitend ansetzt. Da ein solcher Ansatz aber nur als Interpolationsformel für Q in Frage kommt und in unmittelbarer Nähe von $T = 0$ seinen Sinn verliert, konnte er für Nernsts Überlegungen nicht gebraucht werden. Für Interpolationszwecke aber, die nicht eine Darstellung der gesamten Dampfdruckkurve bezwecken, ist gegen die Entwickelung nach reziproken Potenzen von T natürlich nichts einzuwenden.

Tabelle I. Äthylalkohol (Regnault).

$$\log p = 41{,}8173245 + 0{,}0104410\,66\,T - 13{,}4364757 \log T - 2952{,}46724 \frac{1}{T}.$$

$$\log p = 8{,}5657205 - 1618{,}8071 \frac{1}{T} - 202\,563{,}157 \frac{1}{T^2} + 24\,367\,284{,}0 \frac{1}{T^3}.$$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp mm Hg	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,054	−0,18	3,16	3,34	3,216	−0,124	−0,036
	− 10	+0,025	+0,16	6,63	6,47	6,630	+0,160	+0,025
	0	+0,036	+0,46	13,16	12,70	13,054	+0,354	+0,028
	+10	+0,027	+0,66	24,89	24,23	24,628	+0,398	+0,016
	20	+0,014	+0,61	45,07	44,46	44,666	+0,206	+0,005
	30	+0,000	+0,00	78,52	78,52	78,111	−0,409	−0,005
	40	−0,011	−1,48	132,21	133,69	132,08	−1,61	−0,012
	50	−0,019	−4,04	215,86	219,90	216,49	−3,41	−0,015
	60	−0,021	−7,30	342,91	350,21	344,84	−5,37	−0,015
	70	−0,018	−9,75	531,40	541,15	534,89	−6,26	−0,012
	80	−0,009	−7,58	805,33	812,91	809,55	−3,36	−0,004
	90	+0,006	+6,82	1196,12	1189,30	1197,77	+8,47	+0,007
	100	+0,028	+46,90	1744,45	1697,55	1735,24	+37,69	+0,022
Extrapolation	110	+0,057	+134,77	2502,41	2367,64	2465,38	+97,74	+0,041
	120	+0,094	+304,36	3536,09	3231,73	3439,89	+208,16	+0,064
	130	+0,140	+605,71	4928,71	4323,00	4719,41	+396,41	+0,092
	140	+0,195	+1109,58	6784,17	5674,59	6374,10	+699,51	+0,123

Tabelle II. Wasser.

$$\log p = 139{,}776677 + 0{,}033429964\,T - 51{,}813129 \log T - 6008{,}9961 \frac{1}{T}.$$

$$\log p = 6{,}818896 - 505{,}45454 \cdot \frac{1}{T} - 464\,064{,}223 \frac{1}{T^2} + 39052\,113{,}4 \frac{1}{T^3}.$$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp	$\frac{\Delta p}{p}$	$\frac{\Delta p}{p}$ Thiesen
Interpolation	−20	−0,027	−0,0262	0,9338	0,960	0,9606	+0,0006	+0,0006	
	−10	+0,0026	+0,0056	2,1646	2,159	2,1608	+0,0018	+0,0008	
	0	+0,014	+0,0648	4,6438	4,579	4,5725	−0,0065	−0,0014	+0,0004
	+10	+0,015	+0,1416	9,3206	9,179	9,1513	−0,0277	− 0,0030	+0,0029
	20	+0,015	+0,254	17,660	17,406	17,408	+0,002	+0,0001	+0,0071
	30	+0,009	+0,284	31,839	31,555	31,615	+0,060	+0,0019	+0,0084
	40	+0,0002	+0,013	54,983	54,97	55,045	+0,075	+0,0013	+0,0066
	50	−0,007	− 0,724	91,446	92,17	92,217	+0,047	+0,0005	+0,0038
	60	−0,013	−1,94	147,27	149,21	149,16	−0,05	− 0,0003	+0,0011
	70	−0,014	−3,27	230,52	233,79	233,63	−0,16	−0,0007	−0,0006
	80	− 0,007	−3,41	352,06	355,47	355,36	−0,11	−0,0003	− 0,0010
	90	+0,0006	+0,33	526,33	526,00	526,14	+0,14	+0,0003	−0,0004
	100	+0,010	+12,37	772,37	760,00	760,00	±0,00	±0,0000	+0,0000
Extrapolation	110	+0,034	+36,9	1115,4	1078,5 *	1073,2	−5,3	− 0,0049	−0,0033
	12 0	+0,064	+96,1	1588,4	1492,3 *	1484,2	−8,1	−0,0054	−0,0014
	130	+0,101	+204,7	2235,0	2030,3 *	2018,1	−12,2	− 0,0060	−0,0009
	140	+0,148	+400,8	3112,1	2711,3 *	2683,6	− 27,7	−0,0102	+0,0015

* Mittel aus Regnault, Battelli, Ramsay und Young.

Tabelle III. Fluorbenzol (Young).

$\log p = 104{,}253780 + 0{,}024571415\ T - 38{,}1658837 \log T - 4547{,}4705 \frac{1}{T}$.

$\log p = 6{,}7016812 - 880{,}42561 \frac{1}{T} - 220566{,}58 \frac{1}{T^2} + 16373466{,}0 \frac{1}{T^3}$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,0228	−0,14	6,01	6,15	6,123	−0,027	−0,0044
	−10	+0,0017	+0,02	11,63	11,61	11,623	+0,013	+0,0011
	0	+0,0129	+0,27	21,19	20,92	20,987	+0,067	+0,0032
	+10	+0,0149	+0,54	36,65	36,11	36,226	+0,116	+0,0032
	20	+0,0115	+0,69	60,62	59,93	60,048	+0,118	+0,0020
	30	+0,0053	+0,51	96,45	95,94	95,967	+0,027	+0,0003
	40	−0,0013	−0,20	148,36	148,56	148,38	−0,18	−0,0012
	50	−0,0071	−1,59	221,57	223,16	222,66	−0,50	−0,0022
	60	−0,0104	−3,39	322,63	326,02	325,17	−0,85	−0,0026
	70	−0,0107	−4,98	459,32	464,30	463,26	−1,04	−0,0022
	80	−0,0073	−4,69	641,29	645,98	645,24	−0,74	−0,0011
	90	+0,0006	+0,56	880,29	879,73	880,44	+0,71	+0,0008
	100	+0,0133	+15,6	1190,5	1174,9	1178,8	+3,9	+0,0033
Extrapolation	110	+0,031	+48,2	1589,5	1541,3	1551,4	+10,1	+0,0065
	120	+0,055	+109,1	2098,3	1989,2	2009,4	+20,2	+0,0101
	130	+0,084	+213,6	2743,1	2529,5	2565,0	+35,5	+0,0138
	140	+0,120	+382,4	3555,4	3173,0	3230,0	+57,0	+0,0176

Tabelle IV. Methylacetat (Young und Thomas).

$\log p = 114{,}476350 + 0{,}026306294\ T - 41{,}9875492 \log T - 4796{,}9872 \frac{1}{T}$.

$\log p = 6{,}6984195 - 757{,}45489 \frac{1}{T} - 201565{,}093 \frac{1}{T^2} + 11698206{,}0 \frac{1}{T^3}$.

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp mm Hg	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,022	−0,42	18,63	19,05	18,962	−0,088	−0,0046
	−10	+0,0034	+0,12	35,27	35,15	35,264	+0,114	+0,0032
	0	+0,012	+0,72	62,82	62,10	62,272	+0,172	+0,0028
	+10	+0,013	+1,33	106,18	104,85	105,02	+0,17	+0,0016
	+20	+0,010	+1,7	171,5	169,8	169,98	+0,18	+0,0011
	+30	+0,003	+0,8	266,6	265,8	265,22	−0,58	−0,0022
	40	+0,0002	+0,1	400,5	400,4	400,40	+0,00	±0,000
	50	−0,007	−3,9	584,3	588,2	586,78	−1,42	−0,0024
	60	−0,007	−6,2	831,3	837,5	837,28	−0,22	−0,0003
	70	−0,009	−10,2	1156,8	1167,0	1166,1	−0,9	−0,0008
	80	−0,006	−9,8	1579,2	1589,0	1588,6	−0,4	−0,0003
	90	+0,0003	+0,7	2120,7	2120,0	2121,6	+1,6	+0,0008
	100	+0,010	+28,1	2807,1	2779,0	2782,0	+3,0	+0,0011
Extrapolation	110	+0,024	+86,	3670,	3584,0	3588,0	+4,0	+0,0011
	120	+0,042	+191,	4747,	4556	4557,5	+1,5	+0,0003
	130	+0,065	+370,	6084,	5714	5708,4	−5,6	−0,0010
	140	+0,092	+653,	7736,	7083	7058,8	−24,2	−0,0034

Tabelle V. Äthylformiat (Young und Thomas).

$$\log p = 117{,}089790 + 0{,}0269165123\ T - 43{,}0374493 \log T - 4840{,}00117\ \frac{1}{T}.$$

$$\log p = 6{,}58126808 - 695{,}7887\ \frac{1}{T} - 204361{,}084\ \frac{1}{T^2} + 11565834{,}6\ \frac{1}{T^3}.$$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp mm Hg	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,016	−0,368	22,132	22,50	22,522	+0,022	+0,0010
	−10	−0,0023	−0,094	41,406	41,50	41,396	−0,104	− 0,0025
	0	+0,0065	+0,468	72,918	72,45	72,278	−0,172	−0,0024
	+10	+0,0130	+1,57	121,92	120,35	120,58	+0,23	+0,0019
	20	+0,0125	+2,41	194,91	192,5	193,15	+0,65	+0,0034
	30	+0,0079	+2,36	299,86	297,5	298,37	+0,87	+0,0029
	40	−0,0011	−0,49	446,21	446,7	446,17	−0,53	−0,0012
	50	−0,0067	−4,36	645,04	649,4	647,91	−1,49	−0,0023
	60	−0,0086	−7,9	909,7	917,6	916,44	−1,16	−0,0013
	70	−0,0084	−10,6	1255,4	1266,0	1265,7	−0,3	−0,0002
	80	−0,0057	−9,7	1700,3	1710,0	1710,5	+0,5	+0,0003
	90	+0,0000	+0,1	2266,1	2266,0	2266,7	+0,7	+0,0003
	100	+0,0096	+28,2	2978,2	2950,0	2950,4	+0,4	+0,0001
Extrapolation	110	+0,022	+86	3867	3781	3 78,3	−2,7	−0,0007
	120	+0,039	+192	4970	4778	4766,5	−11,5	−0,0024
	130	+0,059	+372	6332	5960	5931,2	−28,8	−0,0048
	140	+0,082	+657	8005	7348	7288,3	−59,7	−0,0081

Tabelle VI. Normalpentan (Young).

$$\log p = 90{,}0571637 + 0{,}020722269\ T - 32{,}6428027 \log T - 3801{,}43715\ \frac{1}{T}.$$

$$\log p = 6{,}45672363 - 680{,}81258\ \frac{1}{T} - 166663{,}037\ \frac{1}{T^2} + 10917837{,}5\ \frac{1}{T^3}.$$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp mm Hg	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,0185	−1,27	67,58	68,85	68,58	−0,27	−0.0039
	−10	+0,0018	+0,21	114,51	114,3	114 49	+0,19	+0,0017
	0	+0,0080	+1,46	184,71	183,25	183,35	+0,10	+0,0005
	+10	+0,0135	+3,80	285,60	281,8	282,98	+1,18	+0,0042
	20	+0,0131	+5,51	425,71	420,2	422,49	+2,29	+0,0055
	30	+0,0065	+3,94	614,84	610,9	612,30	+1,40	+0,0016
	40	−0,0103	−9,01	863,99	873,—	863,91	−9,09	−0.0104
	50	−0,0064	−7,6	1185,4	1193,—	1189,7	−3,3	−0,0028
	60	−0,0072	−11,6	1593,4	1605,—	1603,0	−2,0	−0,0012
	70	−0,0074	−15,7	2103,3	2119,—	2117,4	−1,6	−0,0008
	80	−0.0007	−1,8	2733,2	2735,—	2746,6	+11,6	+0,0042
	90	+0,0016	+5,7	3503,7	3498,—	3504,7	+6,7	+0,0019
	100	+0,0065	+28,6	4438,6	4410,—	4405,2	−4,8	−0,0011
Extrapolation	−30	−0,0074	−0,28	37,67	37,95	39.21	+1,26	+0.033
	+110	+0,0150	+82,4	5565,4	5483,—	5461,4	−21,6	− 0,0039
	+120	+0,0259	+174,5	6916,5	6742,—	6686,0	−56,0	−0,0083
	+130	+0,0418	+342,7	8529,7	8187,—	8090,6	−96,4	− 0,0118
	+140	+0,0563	+556,7	10448,7	9892,—	9686,1	−205,9	−0,0208

Tabelle VII. Chlor (Knietsch).

$$\log p = 35{,}640483 + 0{,}010269285\,T - 12{,}8353825 \log T - 1804{,}67283\,\frac{1}{T}.$$

$$\log p = 4{,}17624232 - 663{,}01547\,\frac{1}{T} - 162729{,}767\,\frac{1}{T^2} + 20284327{,}3\,\frac{1}{T^3}.$$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp Atmosphären	p berechnet	p beobachtet Atmosphären	p berechnet	Δp Atmosphären	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,0099	−0,018	1,822	1,84	1,845	+0,005	+0,0027
	−10	−0,0038	−0,010	2,620	2,63	2,616	−0,014	−0,0053
	0	+0,0022	+0,008	3,668	3,66	3,640	−0,020	−0,0055
	10	+0,0129	+0,064	5,014	4,95	4,972	+0,022	+0,0044
	20	+0,0141	+0,093	6,713	6,62	6,672	+0,052	+0,0079
	30	+0,0088	+0,077	8,827	8,75	8,806	+0,056	+0,0064
	40	−0,0070	−0,08	11,42	11,50	11,441	−0,059	−0,0051
	50	−0,0082	−0,12	14,58	14,70	14,646	−0,054	−0,0037
	60	−0,0124	−0,23	18,37	18,60	18,494	−0,106	−0,0057
	70	−0,0017	−0,04	22,96	23,00	23,054	+0,054	+0,0023
	80	−0,0042	−0,12	28,28	28,40	28,394	−0,006	−0,0002
	90	+0,0035	+0,12	34,62	34,50	34,583	+0,083	+0,0024
	100	+0,0084	+0,35	42,05	41,70	41,683	−0,017	−0,0004
Extrapolation	110	−0,0012	−0,06	50,74	50,80	49,754	−1,046	−0,0206
	120	+0,0075	+0,45	60,85	60,40	58,850	−1,550	−0,0257
	130	+0,0137	+0,98	72,58	71,60	69,021	−2,579	−0,0360
	140	+0,0233	+1,96	86,16	84,2	80,312	−3,888	−0,046
	−30	+0,023	+0,028	1,228	1,20	1,275	+0,075	+0,062
	−40	+0,051	+0,061	0,798	0,737	0,865	+0,128	+0,17
	−50	+0,081	+0,037	0,497	0,460	0,575	+0,115	+0,25
	−60	+0,069	+0,019	0,295	0,276	0,376	+0,100	+0,37
	−70	+0,065	+0,010	0,165	0,155	0,243	+0,088	+0,57
	−80	+0,050	+0,041	0,0863	0,0822	0,156	+0,0738	+0,90

Tabelle VIII. Äthyläther (Ramsay und Young).

$$\log p = 140{,}8266093 + 0{,}0329717528\,T - 52{,}540913 \log T - 5340{,}58269\,\frac{1}{T}.$$

$$\log p = 6{,}07808838 - 379{,}93136\,\frac{1}{T} - 221967{,}099\,\frac{1}{T^2} + 11282559{,}2\,\frac{1}{T^3}.$$

	$T-273$	$\frac{\Delta p}{p}$	Δp mm Hg	p berechnet	p beobachtet	p berechnet	Δp mm Hg	$\frac{\Delta p}{p}$
Interpolation	−20	−0,004	−0,29	62,70	62,99	63,88	+0,89	+0,014
	−10	−0,008	−0,87	110,94	111,81	110,83	−0,98	−0,009
		+0,0004	+0,08	184,98	184,9	183,09	−1,81	−0,010
	10	+0,005	+1,46	293,24	291,78	289,64	−2,14	−0,007
	20	+0,006	+2,87	445,23	442,36	440,94	−1,42	−0,003
	30	+0,006	+3,84	651,76	647,92	648,73	+0,81	+0,001
	40	+0,004	+3,59	924,77	921,18	925,77	+4,59	+0,005
	50	+0,001	+1,30	1277,41	1276,11	1285,47	+9,36	+0,007
	60	−0,002	−2,60	1725,53	1728,13	1741,81	+13,68	+0,008
	70	−0,004	−8,01	2285,90	2293,91	2308,52	+14,61	+0,006
	80	−0,004	−12,26	2979,14	2991,40	2999,06	+7,66	+0,003
	90	−0,003	−10,05	3829,66	3839,71	3826,54	−13,17	−0,003
	100	+0,002	+7,22	4866,23	4859,01	4802,98	−56,03	−0,012
Extrapolation	110	+0,009	+53,91	6124,29	6070,38	5939,37	−131,01	−0,022
	120	+0,020	+150,69	7646,42	7495,73	7245,45	−250,18	−0,033
	130	+0,035	+327,94	9485,36	9157,42	8729,65	−427,77	−0,047
	140	+0,056	+625,8	11704,0	11078,2	10398,8	−679,4	−0,061

Die mittleren relativen Abweichungen $\Delta = \sqrt{\frac{\Sigma\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2}{n-1}}$ im Interpolationsgebiete sind für die beiden Formeln und für die verschiedenen Substanzen in der kleinen Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

Mittlere relative Abweichungen $\Delta = \sqrt{\frac{\Sigma\left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2}{n-1}}$

Substanz	Δ Nernstsche Formel	Δ reziproke Potenzreihe
Alkohol . . .	0,0259	0,0189
Wasser . . .	0,0136	0,0012
Fluorbenzol . .	0,0116	0,0025
Methylacetat .	0,0101	0,0022
Äthylformiat .	0,0092	0,0019
Normalpentan .	0,0036	0,0042
Chlor	0,0088	0,0048
Äthyläther . .	0,0045	0,0080

Betrachtet man diese Werte, so sieht man, daß für Alkohol die Abweichungen bei beiden Formeln weitaus am größten sind und daß die Abweichungen der Reihe der reziproken Potenzen nur etwa um 30 Proz. kleiner sind. Eklatant sind demgegenüber die Verbesserungen bei den 4 nächsten Substanzen und zwar ganz besonders beim Wasser, wo die Abweichungen im Mittel nur den 11. Teil betragen.[1]) Beim Normalpentan und beim Chlor ist ebenfalls die Verbesserung noch augenfällig, wenn auch nicht mehr so sehr wie bei den 4 vorhergehenden Stoffen. Beim Äther dagegen tritt eine ganz unzweideutige Verschlechterung ein.

Erheblich lehrreicher aber gestaltet sich die Betrachtung des Verlaufs der Abweichungen im einzelnen, wozu die Figuren 1 und 2 dienen sollen. Betrachtet man insbesondere zunächst Fig. 1 als Ganzes, so übersieht man sofort, daß sämtliche Kurven darin übereinstimmen, wie die Abweichungen bei tiefer Temperatur negativ beginnen, ein positives Maximum erreichen, abfallen, negative Werte annehmen, um schließlich wieder positiv zu werden. Namentlich bei der 2. bis 5. Kurve ist ersichtlich, daß der Verlauf der Abweichungen mit einer gewissen Annäherung etwa durch eine Kurve 3. Grades dargestellt werden könnte.[2]) Hier soll im Augenblick nur der analoge Verlauf aller dieser Kurven betrachtet werden, der bei der Nernstschen Formel sich ergibt. Dieser ist um so auffälliger, als es sich bei den verschiedenen

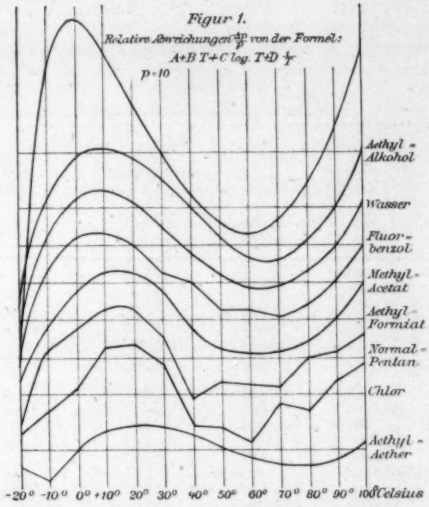


Fig. 1.

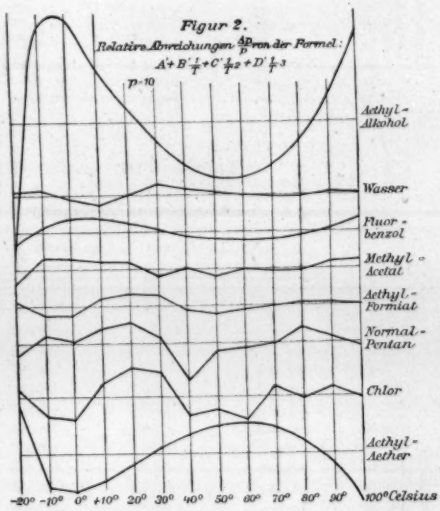


Fig. 2.

1) Beim Wasser ist die von T unabhängige Konstante der reziproken Potenzformel so gewählt, daß für $T=273+100$ p streng den Wert 760,00 annimmt.

2) Die Ausgestaltung der Formel nach dieser Richtung hin gestaltet sich jedoch nicht empfehlenswert, da die Formel dann recht unhandlich wird und der Erfolg, wie eine beim Fluorbenzol durchgeführte Rechnung zeigte, nicht einmal sehr zufriedenstellend ausfällt.

Substanzen um erheblich verschiedene und verschieden lange Stücke der Dampfdruckkurve handelt. Setzt man das gesamte Temperaturbereich der Dampfdruckkurve vom absoluten Nullpunkt bis zur kritischen Temperatur gleich 1, so umfassen die obigen Interpolationsformeln folgende Stücke der Dampfdruckkurve:

	τ	dargestelltes Stück	Länge desselben
Alkohol	516	0,490 bis 0,723	0,233
Wasser	635	0,398 „ 0,588	0,190
Fluorbenzol . . .	560	0,452 „ 0,666	0,214
Methylacetat . .	506	0,500 „ 0,737	0,237
Äthylformiat . .	508	0,498 „ 0,735	0,237
Normalpentan . .	470	0,538 „ 0,794	0,256
Chlor	419	0,604 „ 0,891	0,287
Äthyläther . . .	468	0,541 „ 0,797	0,256

Etwas dieser Gleichmäßigkeit im Verlaufe der Abweichungen der verbesserten Dupré-Rankineschen Formel ähnliches findet sich bei Fig. 2, in der die Abweichungen von der nach reziproken Potenzen der Temperatur fortschreitenden Reihe aufgetragen sind, durchaus nicht, die Kurven für die verschiedenen Substanzen sind vielmehr total verschieden. Zwar hat die Alkoholkurve den gleichen Charakter wie die Kurven der Fig. 1. Die Verbesserung gegen die Alkoholkurve von Fig. 1 ist nicht auffallend. Bei der Ätherkurve ist in Fig. 2 ein gegen den allgemeinen Kurvencharakter von Fig. 1 beinahe spiegelbildlicher Verlauf erreicht, der übrigens, wie auch schon aus dem Werte des mittleren Fehlers hervorgeht, hier nur eine erhebliche Verschlechterung bedeutet. Betrachtet man nun aber die mittleren 6 Kurven, so sieht man sofort die auffallende Verbesserung, die für Interpolationszwecke durch die reziproke Potenzreihe erreicht worden ist. Abgesehen von der Kurve für Fluorbenzol, wo ganz auffallend gute Dampfdruckmessungen vorzuliegen scheinen [1]), wie aus dem tadellos stetigen Verlauf der Abweichungen hervorgeht, verlaufen die Kurven derart unregelmäßig, daß man den Eindruck gewinnt, daß die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung größtenteils von der Größenordnung der Versuchsfehler sind. Am größten scheinen die Beobachtungsfehler bei den besonders unregelmäßigen Kurven für Chlor und Pentan zu sein, wo auch schon in Fig. 1 ein stark unstetiger Verlauf der Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung zu erkennen ist. Man gewinnt aus der Betrachtung der Kurven für Pentan und Chlor sofort die Erklärung dafür, weshalb bei diesen Substanzen die durch die Potenzreihe zu erzielende Verbesserung nicht in dem Maße zur Geltung hat kommen können, wie bei den vier vorhergehenden Substanzen. Es läßt nämlich die Genauigkeit der Beobachtungen hier noch sehr erheblich zu wünschen übrig.

1) In der Tat hat Young selbst das Fluorbenzol als Normalsubstanz gewählt für seine Studien über das Verhalten verschiedener Substanzen bei übereinstimmenden Zuständen.

Eine besondere Bemerkung verdient noch die reziproke Potenzformel beim Wasser. Für Wasser ist nämlich von Thiesen [1]) eine ganz vorzügliche Formel angegeben worden, die sich auf eine sehr weite Strecke hin den Beobachtungen ausgezeichnet anpaßt. Tabelle II enthält zum Vergleich eine besondere Kolumne $\frac{\Delta p}{p}$ (Thiesen). Die Thiesensche Formel gibt zwar innerhalb des vorliegenden Interpolationsgebietes ein klein wenig geringere Genauigkeit, ist dagegen für Extrapolationen nach höheren Temperaturen hin der reziproken Potenzreihe bedeutend überlegen, da sie auf ein erheblich längeres Stück der Dampfdruckkurve zugeschnitten ist.

Was die Extrapolationsfähigkeit der beiden hier verglichenen Formeltypen betrifft, so ist für Extrapolationen gegen höhere T-Werte die Potenzformel, wenn man von den Substanzen Chlor und Äther absieht, erheblich überlegen. Das ließ sich auch voraussehen, da die Ableitung der Formel namentlich den oberen Teilen der Dampfdruckkurve Rechnung trägt. Nach tieferen Temperaturen hin ist schon von vornherein zu erwarten, daß die erweiterte Dupré-Rankinesche Formel den Beobachtungen sich ganz erheblich besser anpassen wird, wie die Potenzreihe. Das erweist sich auch als durchaus richtig, wie das Beispiel des Chlors zeigt, für welches Dampfdrucke bis -80^0 herunter gemessen worden sind.

Wir dürfen also wohl die Resultate der vorliegenden Mitteilung dahin zusammenfassen, daß zu Interpolationszwecken auf nicht zu langen Strecken namentlich der oberen Teile von Dampfdruckkurven die Gleichung

$$\log p = A + B\frac{1}{T} + C\frac{1}{T^2} + D\frac{1}{T^3}$$

häufig mit Erfolg verwendbar sein dürfte. Belege für thermodynamische Nutzanwendungen dieser Formel hoffe ich demnächst an anderer Stelle liefern zu können.

1) M. Thiesen, Wied. Ann. **67**, 690, 1899; siehe auch Henning, Ann. d. Phys. **22**, 609, 1907.

(Eingegangen 27. Oktober 1907.)

Zur Thermodynamik inhomogener Gemische. II.

Teilweise nach Versuchen von Frl. B. May Clark.

Von Emil Bose.

Vor einiger Zeit [1]) hat der Verfasser gezeigt, daß man durch Bestimmung der Wärmetön-

1) Diese Zeitschr. **8**, 87, 1907.

ungen, welche beim Vermischen zweier reiner nur partiell mischbarer Flüssigkeiten auftreten, zu näherer Kenntnis über die Dampfdrucke zweiphasiger binärer Gemische gelangen kann. Im folgenden soll zunächst etwas näher auf den Verlauf der Mischungswärmekurven inhomogener Systeme eingegangen und damit die Betrachtung spezieller Fälle an der Hand neueren Beobachtungsmaterials verknüpft werden. Während bei unbegrenzter Mischbarkeit durchaus stetige Kurven für den Verlauf der Mischungswärme als Funktion der Zusammensetzung resultieren [1]), bilden bei partiell mischbaren Flüssigkeiten die Sättigungsgrenzen naturgemäß Unstetigkeitsstellen. Zwischen denselben muß die auf 1 Gramm des Gemisches berechnete Wärmetönung streng linear verlaufen, wie sich aus den folgenden einfachen Überlegungen ergibt.

Enthält die gesättigte Lösung von Substanz A in Substanz B x_1 Gramm A auf $1-x_1$ Gramm B und die gesättigte Lösung von B in A x_2 Gramm A auf $1-x_2$ Gramm B, und mische ich nunmehr x Gramm A mit $1-x$ Gramm B $(x_1 < x < x_2)$, so berechnen sich die Mengen ξ und $1-\xi$ der beiden entstehenden Phasen aus den Gleichungen:

$$\xi \cdot x_1 + (1-\xi)x_2 = x$$
$$(1-\xi)(1-x_2) + \xi \cdot (1-x_1) = 1-x$$

übereinstimmend zu:

$$\xi = \frac{x-x_2}{x_1-x_2} = \frac{x_2-x}{x_2-x_1}$$

und demnach

$$1-\xi = \frac{x-x_1}{x_2-x_1}.$$

Es bildet sich also bei dem betrachteten Mischungsprozeß $\frac{x_2-x}{x_2-x_1}$ Gramm der Phase 1 und $\frac{x-x_1}{x_2-x_1}$ Gramm der Phase 2.

Beträgt nun die Mischungswärme für 1 Gramm der gesättigten Phase 1 (A gelöst in B) Q_1 Kalorien, für 1 Gramm der gesättigten Phase 2 (B gelöst in A) Q_2 Kalorien, so setzt sich die Wärmetönung Q für 1 Gramm des Gemisches x, $1-x$ zusammen in der Form:

$$Q = \frac{x_2-x}{x_2-x_1} Q_1 + \frac{x-x_2}{x_2-x_1} Q_2. \quad (1)^2)$$

1) Vergl. meine Untersuchungen Göttinger Nachr. Math.-phys. Klasse S. 309. 1906.

2) Analog leuchtet ohne weiteres ein, daß die Wärmekapazität der inhomogenen Gemische linear mit x sich ändern muß, denn wenn c_1 die spezifische Wärme der gesättigten Phase 1, c_2 die der gesättigten Phase 2 ist, so ist die Wärmekapazität des Gemisches

$$c = \frac{x_2-x}{x_2-x_1} c_1 + \frac{x-x_1}{x_2-x_1} c_2. \quad (1')$$

Q ändert sich demnach linear mit der Zusammensetzung x; vergleiche dazu Fig. 1.

Fig. 1.

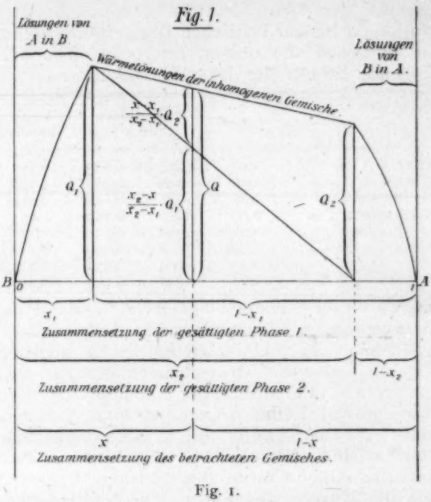


Fig. 1.

Frl. B. May Clark hat nun auf meine Veranlassung und teilweise mit den von mir früher gebrauchten und hier beschriebenen Apparaten eine Reihe von Mischungswärmen gerade für inhomogene Systeme bestimmt und ihre Versuche sind namentlich beim System Isobutylalkohol-Wasser bis zu einem gewissen Abschlusse gebracht und offenbar von nicht unbeträchtlicher Genauigkeit, wie aus ihrer Verwendbarkeit zu den folgenden Rechnungen hervorgeht.

Von Frl. Clark liegen folgende Messungen am System Isobutylalkohol-Wasser vor, die sich auf drei verschiedene Temperaturgebiete beziehen. (Tabelle I.)

Der Verlauf der Mischungswärmekurven läßt sich daraus mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln, wenn man noch die Sättigungskonzentrationen der einzelnen Phasen kennt. Diese betragen für

20,76°	10 Proz.	bzw.	83 Proz.	Isobutylalkohol [1])	
50,74°	8 „	„	82 „	„	
60,72°	6,5 „	„	81 „	„	

Stellt man die innerhalb dieser Konzentrationsgrenzen ausgeführten Bestimmungen dar durch eine gerade Linie, der sie sich ja nach den obigen theoretischen Überlegungen anschließen müssen, so erhält man für 20,76° C

$$Q(x, 1-x) = 3{,}510 - 0{,}06598\,x \text{ [gültig zwischen } x = 0{,}10 \text{ und } x = 0{,}83\text{]}.$$

1) Diese Werte machen auf erhebliche Genauigkeit keinerlei Anspruch, gehen aber andererseits auch nirgends in die wesentlichen Rechnungen ein.

Tabelle I. Isobutylalkohol-Wasser.

Mittlere Temperatur vor dem Mischen 20,76°		Mittlere Temperatur vor dem Mischen 50,74°		Mittlere Temperatur vor dem Mischen 60,72°	
Gewichtsprozente Isobutylalkohol $100x$	Mischungswärme für 1 gr Gemisch	Gewichtsprozente Isobutylalkohol $100x$	Mischungswärme für 1 gr Gemisch	Gewichtsprozente Isobutylalkohol $100x$	Mischungswärme für 1 gr Gemisch
8,0	2,32	8,2	0,40	8,2	—0,28
(13,1)	(2,34)	11,9	0,17	20,6	—1,01
22,4	2,02	28,0	—0,61	46,1	—2,24
30,3	1,52	44,2	—1,45	70,5	—3,90
37,0	1,08	55,6	—2,18	79,2	—4,23
47,9	0,35	68,1	—2,81	89,5	—3,66
60,5	—0,48	74,5	—3,27		
70,2	—1,15	78,1	—3,42		
77,3	—1,57	83,4	—3,45		
(82,7)	(—1,71)	88,2	—3,10		
86,8	—1,65	90,5	—2,71		
87,2	—1,62	93,5	—2,04		
89,2	—1,53				
90,2	—1,48				

Als Vergleich mit den Beobachtungen erhält man

Q (beob.):	+2,02;	+1,52;	+1,08;	+0,35 cal
Q (ber.):	+2,03;	+1,51;	+1,07;	+0,35 cal
Abweichung Δ:	+0,01;	—0,01;	—0,01;	0,00 cal

Q (beob.):	—0,48;	—1,15;	—1,57 cal	
Q (ber.):	—0,48;	—1,12;	—1,59 cal	
Abweichung Δ:	0,00;	— 0,03;	+0,02 cal.	

Mittlere Abweichung $\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}} = 0{,}016$ cal.

Ebenso ergibt sich für 50,74°

$Q(x, 1-x) = 0{,}8754 - 0{,}05473x$ [gültig zwischen $x = 0{,}08$ und $x = 0{,}82$].

Vergleich zwischen Beobachtung und Formel:

Q (beob.):	+0,40;	+0,17;	—0,61;	—1,45 cal
Q (ber.):	+0,43;	+0,22;	—0,66;	—1,54 cal
Abweichung Δ:	+0,03;	+0,05;	—0,05;	—0,09 cal

Q (beob.):	—2,18;	—2,81;	— 3,27;	—3,42 cal
Q (ber.):	—2,17;	—2,85;	—3,20;	—3,40 cal
Abweichung Δ:	+0,01;	—0,04;	+0,07;	+0,02 cal

Mittlere Abweichung $\bar{\Delta} = 0{,}055$ cal.

Desgleichen wird für 60,72°

$Q(x, 1-x) = 0{,}1885 - 0{,}05611x$ [gültig zwischen $x = 0{,}065$ und $x = 0{,}81$].

Vergleichsweise ergibt sich

Q (beob.):	—0,28;	—1,01;	—2,24;	—3,90;	—4,23 cal
Q (ber.):	—0,27;	—0,97;	—2,40;	—3,77;	—4,26 cal
Abweichung Δ:	+0,01;	+0,04;	—0,16;	+0,13;	—0,03 cal

Mittlere Abweichung $\bar{\Delta} = 0{,}106$ cal.

Das Steigen der mittleren Abweichung mit der Temperatur gibt einen deutlichen Eindruck von den mit der Temperatur zunehmenden Schwierigkeiten der kalorimetrischen Messung.

Setzt man in die drei Gleichungen die Grenzwerte von x ein, für welche sie gültig sind, so erhält man Werte für die Bildungswärme von 1 Gramm der gesättigten Lösungen.

So ergibt sich die Wärmetönung für die Bildung von 1 Gramm gesättigter Lösung von Isobutylalkohol in Wasser (entsprechend dem früheren Q_1)

bei 20,76° zu +2,85 cal
„ 50,74° „ +0,44 „
„ 60,72° „ —0,13 „

Dagegen wird die Wärmetönung für die Bildung von 1 Gramm der gesättigten Lösung von Wasser in Isobutylalkohol (das frühere Q_2)

bei 20,76° —1,97 cal
„ 50,74° —3,61 „
„ 60,72° —4,36 „

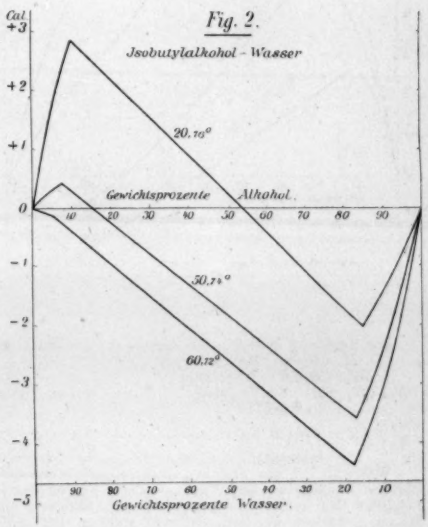


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt die 3 von Frl. Clark gemessenen Isothermen. [1])

1) Es dürfte nun zunächst von Interesse sein, zu sehen, in welcher Weise sich die Messungen Frl. Clarks am System Isobutylalkohol-Wasser an die früher von M. u. E. Bose ausgeführten Messungen an den niederen Alkoholen anschließen.

Nun habe ich bei früherer Gelegenheit die Nernstsche Formel für die Mischungswärme

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left[x \ln \frac{p_a}{p_a'} + (1-x) \ln \frac{p_b}{p_b'}\right], \quad (2)$$

auf inhomogene Gemische angewendet und gezeigt, daß man durch Bestimmung zweier Mischungswärmen, bei denen dieselben beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen gebildet werden, die Dampfdruckanteile der beiden Komponenten getrennt erhalten kann.

Zu diesem Zwecke füge ich hier Fig. 3 ein, welche für die Temperatur von 20° die Wärmetönungen pro 1 Gramm Mischung für die 3 von mir untersuchten Alkohole Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und Frl. Clarks Kurve für den Vertreter des nächst höheren Homologen Butylalkohol enthält.

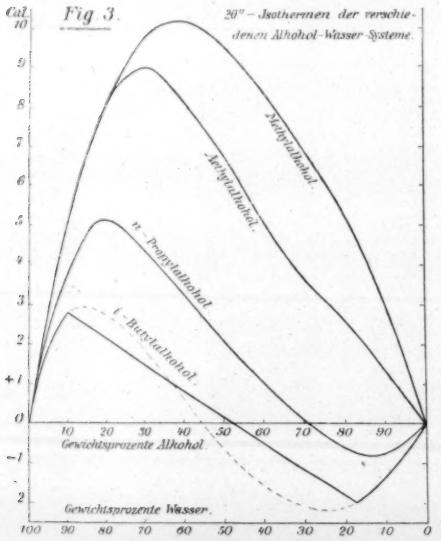


Fig. 3.

Zur Ergänzung gebe ich die Struktur der 4 Alkohole an

$H \cdot CH_2OH$ Methylalkohol
$CH_3 \cdot CH_2OH$ Äthylalkohol
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ *n*-Propylalkohol (einer von 2 möglichen Isomeren).
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2OH$ Isobutylalkohol (einer von 4 möglichen Isomeren).

Während bei den drei ersten Homologen stets vollständige Mischbarkeit mit Wasser vorliegt, ist von den 4 Butylalkoholen nur der tertiäre in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, der Isobutylalkohol dagegen hat seine obere kritische Lösungstemperatur erst oberhalb $+130^0$ C. Durch die begrenzte Löslichkeit resultiert, wie oben gezeigt, das geradlinige Mittelstück der Isobutylkurve, die bei vollständiger Mischbarkeit wohl etwa den punktierten Verlauf nehmen würde. In die Augen fallend ist in Fig. 3 die regelmäßige Veränderung der Kurvenform in der Reihenfolge der verschiedenen Alkohole, doch darf diesem Umstande keine allzu große Bedeutung beigelegt werden, weil z. B. bei tiefen Temperaturen zweifellos ein Überschneiden der beiden oberen Kurven und also eine Störung der Regelmäßigkeit stattfindet.

Ist nämlich Q die Wärmetönung bei dem Mengenverhältnis x Gramm-Moleküle B zu $1-x$ Gramm-Moleküle A der beiden Komponenten Q' die Wärmetönung bei dem Verhältnis x' zu $1-x'$ Gramm-Moleküle B resp. A, wo x und x' beide innerhalb des Gebietes der begrenzten Mischbarkeit liegen (vergl. Fig. 4), so wurde erhalten

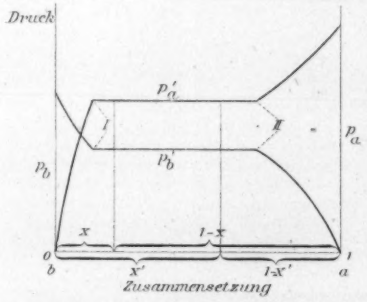


Fig. 4.

$$\frac{d \ln \frac{p_b}{p_b'}}{dT} = \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{xQ' - x'Q}{x' - x} \quad (3\,b)$$

und analog

$$\frac{d \ln \frac{p_a}{p_a'}}{dT} = \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{(1-x')Q - (1-x)Q'}{x' - x}. \quad (3a)$$

Wir haben hier nun, da die vorliegenden Wärmetönungen auf 1 Gramm des Gemisches sich beziehen, zunächst einmal die Formeln diesem Umstande anzupassen. Um 1 Gramm Gemisch zu erhalten, ist einmal x Gramm Isobutylalkohol mit $1-x$ Gramm Wasser gemischt worden, das entspricht $n_a = \frac{x}{M_a}$ Grammmolekül Alkohol und $n_b = \frac{1-x}{M_b}$ Grammmolekül Wasser, wobei M_a und M_b die Molekulargewichte des Isobutylalkohols bzw. des Wassers sind. Analog entsprechen dem zweiten Gemisch $n_a' = \frac{x'}{M_a}$ und $n_b' = \frac{1-x'}{M_B}$. Dann lautet die Nernstsche Formel für das erste Gemisch:

$$Q = Q(n_a, n_b, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left(n_a \ln \frac{p_a}{p_a'} + n_b \ln \frac{p_b}{p_b'}\right), \quad (4)$$

für das zweite

$$Q' = Q(n_a', n_b', T)$$

$$= -RT^2 \frac{d}{dT}\left(n_a' \ln \frac{p_a}{p_a'} + n_b \ln \frac{p_b}{p_b'}\right). \quad (4')$$

Da beide Gemische inhomogen sind und sich nur durch das Mengenverhältnis der beiden gegenseitig gesättigten Phasen unterscheiden, so sind die Dampfdrucke in beiden Fällen die gleichen und es ist durch Kombination der beiden letzten Gleichungen wieder möglich, die Dampfdruckbereiche der beiden einzelnen Substanzen zu trennen. Dafür ergibt sich:

$$\frac{d \ln \frac{p_b}{p_b'}}{dT} = \frac{Q' n_a - Q n_a'}{n_a' \cdot n_b - n_a n_b'} \cdot \frac{1}{RT^2} \quad (3b')$$

$$\frac{d \ln \frac{p_a}{p_a'}}{dT} = \frac{Q n_b' - Q' n_b}{n_a' n_b - n_a \cdot n_b'} \cdot \frac{1}{RT^2} \quad (3a')$$

oder integriert:

$$\ln \frac{p_b}{p_b'} = \int \frac{Q' n_a - Q n_a'}{n_a' n_b - n_a n_b'} \cdot \frac{1}{RT^2} dT + C_b$$

$$\ln \frac{p_a}{p_a'} = \int \frac{Q n_b' - Q' n_b}{n_a' n_b - n_a n_b'} \cdot \frac{1}{RT^2} dT + C_a.$$

Die Werte von Q und Q' werden nun im allgemeinen mit der Temperatur variieren, die Integrale der letzten Formeln sind demnach nur dann ausführbar, wenn Q und Q' in ihrer Abhängigkeit von T bekannt sind.

In der Regel wird es nun genügen, Q und Q' etwa in der Form anzusetzen:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2$$
$$Q' = Q_0' + \alpha' T + \beta' T^2$$

und die Konstanten Q_0, Q_0', α, α', β, β' aus experimentellen Daten zu ermitteln.

Dann wird

$$\ln \frac{p_b}{p_b'} = -\frac{Q_0' n_a - Q_0 n_a'}{R(n_a' n_b - n_a n_b')} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\alpha' n_a - \alpha n_a'}{R(n_a' n_b - n_a n_b')} \ln T + \frac{\beta' n_b - \beta n_a'}{R(n_a' n_b - n_a n_b')} T + C_b. \quad (5b)$$

Analog erhalten wir:

$$\ln \frac{p_a}{p_a'} = -\frac{Q_0 n_b' - Q_0' n_b}{R(n' n_b - n_a n_b')} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\alpha n_b' - \alpha' n_b}{R(n_a' n_b - n_a n_b')} \ln T + \frac{\beta n_b' - \beta' n_b}{R(n_a' n_b - n_a n_b')} T + C_a. \quad (5a)$$

Führt man noch statt der natürlichen Briggsche Logarithmen ein und hat man ferner für die Dampfdrucke der reinen Substanzen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur empirische Formeln:

$$\log_{10} p_b = A_b + B_b T + C_b \log_{10} T + D_b \frac{1}{T} \quad (6b)$$

und

$$\log_{10} p_a = A_a + B_a T + C_a \log_{10} T + D_a \frac{1}{T}, \quad (6a)$$

so erhält man analog wie 6a und b gebaute Gleichungen für den Verlauf der Partialdrucke über der gesättigten Lösung, welche bis auf je eine additive Konstante völlig bestimmt sind.

Für das vorliegende Beispiel der Messungen von Frl. B. May Clark am System Isobutylalkohol-Wasser läßt sich die Sache in dieser Weise durchführen. Wählen wir als die festgehaltenen beiden Konzentrationsverhältnisse x bzw. $1-x$ und x' bzw. $1-x'$ die Werte

$$x = 0{,}1$$

und

$$x' = 0{,}8,$$

so erhält man für die Wärmetönungen Q resp. Q' bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte

Es ergibt sich bei $T =$	für $x = 0{,}1$	$x' = 0{,}8$
$273 + 20{,}76$	$Q = +2{,}850$	$Q' = -1{,}768$
$273 + 50{,}74$	$+0{,}3281$	$-3{,}503$
$273 + 60{,}72$	$-0{,}3726$	$-4{,}300$

Daraus erhalten wir für Q und Q' als Funktion der Temperatur die beiden Gleichungen

$$Q = +60{,}665 - 0{,}29907\, T + 0{,}0003481\, T^2$$
$$Q' = -37{,}103 + 0{,}28194\, T - 0{,}0005503\, T^2.$$

Demnach haben wir in die Gleichungen für $\ln \frac{p_b}{p_b'}$ und $\ln \frac{p_a}{p_a'}$ die folgenden Konstanten einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} x &= +0{,}1, \quad M_a = 74{,}08 \\ x' &= +0{,}8, \quad M_b = 18{,}016 \end{aligned}\right\} \text{daraus}$$

$$n_a = \frac{x}{M_a} = 0{,}0013499$$

$$n_b = \frac{1-x}{M_b} = 0{,}049956$$

$$n_a' = \frac{x'}{M_a} = 0{,}010799$$

$$n_b' = \frac{1-x'}{M_b} = 0{,}011101$$

$$Q_0 = +60{,}665$$
$$Q_0' = -37{,}103$$
$$\alpha = -0{,}29907$$
$$\alpha' = +0{,}28194$$
$$\beta = +0{,}0003481$$
$$\beta' = -0{,}0005503$$

Dazu kommt R, das in Wärmemaß auszudrücken ist $= 1{,}985$.

Damit erhalten wir für die Wasserdampfspannungen, in Briggschen Logarithmen geschrieben:

$$\log_{10}\frac{p_b}{p_b'} = C_b - 0{,}0018780\,T + 3{,}46772\log_{10} T + 294{,}175\cdot\frac{1}{T} \qquad (5b')$$

und analog für die Alkoholdampfspannungen:

$$\log_{10}\frac{p_a}{p_a'} = C_a + 0{,}0130796\,T - 16{,}71748\log_{10} T - 1054{,}110\cdot\frac{1}{T}. \qquad (5a')$$

Die additiven Konstanten C_b bzw. C_a wären durch experimentelle Ermittelung des Wasserdampf- resp. Alkoholpartialdruckes bei einer bestimmten Temperatur zu finden. Einen ersten Näherungswert für sie könnte man zwar angeben, da bei verdünnten Lösungen $ln\,\frac{p}{p'}$ nahezu gleich $\frac{p-p'}{p'}$ und dieses nach dem Raoultschen Gesetze gleich dem Quotienten $\frac{n}{N}$ ist (Zahl der gelösten Moleküle durch Zahl der Moleküle des Lösungsmittels); doch wäre das nur ein ungenauer Notbehelf und soll daher hier unterbleiben.

Die Dampfspannung des reinen Wassers kann innerhalb des in Frage kommenden Temperaturintervalles mit genügender Genauigkeit $\left(\frac{\Delta p}{p} < 1{,}5\ \text{Proz.}\right)$ durch die Formel dargestellt werden

$$\log p_b = 139{,}776677 + 0{,}033429964\,T - 51{,}813129\log_{10} T - 6008{,}9961\cdot\frac{1}{T}\ ^{1}), \qquad (6'b)$$

demnach erhalten wir für den Verlauf der Partialdampfspannung des Wassers über dem Zweiphasensystem Isobutylalkohol-Wasser die Gleichung

$$\log p_b' = \text{const}_b + 0{,}0353080\,T - 55{,}28085\log_{10} T - 6303{,}171\cdot\frac{1}{T}. \qquad (7b)$$

Zieht man als Formel für den Partialdruck des reinen Isobutylalkohols die von Juliusburger[2]) gegebene Gleichung heran

$$\log_{10} p_a = 24{,}98330 - 5{,}256466\log_{10} T - 3249{,}92\cdot\frac{1}{T} \qquad (6'a)$$

so folgt als Gleichung für die Partialdruckkurve des Isobutylalkohols über dem Zweiphasensystem Isobutylalkohol-Wasser:

$$\log_{10} p_a' = \text{const}_a - 0{,}0130796\,T + 11{,}46101\log_{10} T - 2195{,}81\cdot\frac{1}{T}. \qquad (7a)$$

Es ist somit gelungen, aus denselben Wärmemessungen heraus den Verlauf der beiden Partialdrucke bis auf einen konstanten Faktor (die additive Konstante C bzw. C' im Ausdruck für den Logarithmus gibt für die Drucke selbst natürlich einen Faktor ab) vorauszusagen.

Eine direkte experimentelle Prüfung durch Messungen der in Frage stehenden Partialdrucke wäre von hohem Interesse, doch fehlt es mir leider an Mitarbeitern, um das Problem an diesem und anderen Beispielen in Angriff nehmen zu lassen.

Wir können uns jedoch über die Brauchbarkeit der Formeln auch auf anderen Wegen ein Urteil bilden. Wie die Sättigungskonzentrationen auf Seite 952 ergeben, nimmt die Löslichkeit des Isobutylalkohols in Wasser mit steigender Temperatur ab, die des Wassers im Isobutylalkohol aber zu. Da nun mit einer Löslichkeitszunahme eine Vergrößerung, mit einer Abnahme eine Verminderung der relativen Dampfdruckerniedrigung Hand in Hand geht, so werden wir erwarten dürfen, daß die Partialdruckkurve des Wasserdampfs verhältnismäßig rascher ansteigt als die des reinen Wassers, während beim Alkohol das Entgegengesetzte zu erwarten ist. Das ist dadurch an den obigen Formeln zu prüfen, daß wir in den Ausdrücken (5b' und 5a') für $\log_{10}\frac{p_b}{p_b'}$ resp. $\log_{10}\frac{p_a}{p_a'}$, die von T abhängigen Glieder betrachten und zusehen, ob deren Gesamtbetrag mit der Temperatur steigt oder fällt.

Einer Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur entspricht eine verminderte relative Dampfdruckerniedrigung und damit ein relativ schnelleres Ansteigen von p' als von p; d. h. abnehmende Werte von $\frac{p'}{p}$ und damit auch von $\log\frac{p'}{p}$. Zunehmender Löslichkeit der steigenden Temperatur entsprechen in analoger Weise wachsende Werte von $\log\frac{p'}{p}$. In der folgenden Tabelle II sind für die Temperaturen von 20 bis 110° die Beträge für die von der Temperatur abhängigen Glieder der Formeln für $\log_{10}\frac{p_b}{p_b'}$ und $\log_{10}\frac{p_a}{p_a'}$ aufgeführt:

1) Diese Zeitschr. **8**, 946, 1907.

2) Inaug.-Diss. München 1900. Siehe auch Ann. d. Phys. **3**, 618, 1900.

Tabelle II.

Celsius-Temperatur $T-273$	$\log_{10}\frac{p_b}{p_b'}-C_b$	$\log_{10}\frac{p_a}{p_a'}-C_a$
20	9,0082	—41,0052
30	68	—40,9992
40	59	930
50	54	863
60	52	783
70	52	705
80	54	613
90	56	512
100	62	398
110	66	274

In der Tat zeigt sich in der zweiten Kolumne ein Abnehmen der Zahlwerte zwischen 20 und 60° C, der weitere Verlauf bietet deutlich ein Minimum zwischen 60 und 70° und darauf ein Ansteigen. Auch diese Extrapolation über das der Kurve zugrunde liegende Temperaturgebiet hinaus befindet sich durchaus mit den Tatsachen im Einklang, denn erfahrungsgemäß erreicht die Löslichkeit des Alkohols in Wasser ein Minimum bei ca. 60° und wächst alsdann wieder allmählich an. Dagegen nimmt die Löslichkeit vom Wasser im Alkohol mit steigender Temperatur fortgesetzt beschleunigt zu, was in der Tat in den Werten der dritten Kolumne, die nach der positiven Seite hin ansteigen, durch ständig wachsende Differenzen seinen Ausdruck findet. Qualitativ gesehen, sind also jedenfalls die für die Partialdruckkurven abgeleiteten Gleichungen nach jeder Richtung hin befriedigend mit den Tatsachen im Einklang, insbesondere wenn man bedenkt, daß die Werte der Löslichkeiten selbst in keiner Weise in die theoretische Ableitung der Dampfdruckformeln aus den gemessenen Wärmetönungen eingehen.

Eine weit anschaulichere und die Leistungsfähigkeit besser demonstrierende Prüfung der Formeln 7a und 7b ergibt sich, wenn wir die Beobachtungen Konowalows[1]) über die Totaldampfspannungen von inhomogenen Isobutylalkohol-Wassergemischen heranziehen. Aus diesen gelingt es leicht, mittels der Methode der kleinsten Quadrate die noch fehlenden Konstanten const_b und const_a der Formeln (7b und 7a) zu berechnen. Wir erhalten so

$$\text{const}_b = +148{,}775536$$

(in 7b einzusetzen)

und

$$\text{const}_a = -16{,}1467298$$

(in 7a einzusetzen)

Damit sind wir sogleich in der Lage, für die verschiedenen Temperaturen die Partialdrucke der inhomogenen Gemische von Isobutylalkohol und Wasser anzugeben. Tabelle 3 gibt für eine Reihe von Temperaturen in Kolumne 2 die Alkoholpartialdrucke, in Kolumne 3 die Wasserdampfpartialspannungen, Kolumne 4 gibt die Summe beider und daneben findet man die für die Summe beobachteten Werte Kowonalows. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist vorzüglich.

Tabelle III.

$T=t+273$	Partialdruck des Alkohols p_a' ber.	Partialdruck des Wassers p_b' ber.	Totale Dampfspannung $p_a'+p_b'$ ber.	$p_a'+p_b'$ beob. Konowalow[1])
285,1	3,62	10,44	14,06	14,3
314,65	24,37	59,00	83,37	82,2
319,8	32,56	76,82	109,38	107,9
332,9	64,76	144,47	209,23	207,6
344,4	112,26	241,39	353,65	355,6
344,5	112,77	242,43	355,20	356,2
353,85	170,46	359,14	529,60	530,8
354,6	175,98	370,33	546,31	550,0
354,2	173,02	364,32	537,34	537,4
361,75	236,43	493,29	729,72	728,3
361,55	234,54	489,41	723,95	722,4
362,1	239,78	500,14	739,92	738,6

Es dürfte demnach kaum daran zu zweifeln sein, daß auch die Einzelwerte, die Partialspannungen, gut mit der Erfahrung übereinstimmen werden, trotzdem der ganzen Rechnung nicht eine einzige gemessene Partialspannung zugrunde liegt.

Es wäre sicher überaus wünschenswert, durch direkte Ausführung von Partialdruckmessungen auch den Grad der Übereinstimmung in den einzelnen Partialdrucken festzustellen, doch bin ich zurzeit aus Mangel an Mitarbeitern nicht in der Lage, den Gegenstand weiter verfolgen zu lassen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 22. Oktober 1907.)

1) Wied. Ann. **14**, 34, 1881.

BERICHTE ÜBER WISSENSCHAFTLICHE VERSAMMLUNGEN.

Bericht über die 77. Jahresversammlung der „British Association for the Advancement of Science".

Diese Versammlung wurde vom 31. Juli bis zum 7. August 1907 in Leicester, England, abgehalten. Leicester ist eine hübsche Provinzstadt von etwa 200000 Einwohnern, von London bequem in zwei bis drei Stunden erreichbar, beachtenswert durch die dort gefundenen römischen und keltischen Altertümer, und von einer mehr modernen Berühmtheit durch seine ausgedehnten Schuhfabriken und Spinnereien. Die glänzende Organisation der englischen Naturforscherversammlungen ist bekannt und hat sich auch diesmal bewährt. Für Bequemlichkeit, Logis und Verpflegung der Mitglieder, für Empfangsräume usw. war trefflich gesorgt, und wenn noch etwas verbesserungfähig wäre, so ist es vielleicht der Umstand, daß die Sitzungen verwandter Sektionen (wie die von A: Physik und B: Chemie) häufig kollidieren, so daß es dem Berichterstatter nur dank der Liebenswürdigkeit der Herren Prof. Haber (Karlsruhe) und Prof. Porter (London) möglich war, seine Pflicht zu erfüllen, und wenigstens über die wichtigsten Vorträge kurz zu referieren.

Sektion A (Physik und Mathematik) wurde durch eine Adresse des Präsidenten A. E. H. Love eröffnet, der über „Die dynamische Theorie der Gestalt der Erde" sprach und eine neue interessante Theorie über die Verteilung von Kontinenten und Ozeanen gab.

Hon. R. J. Strutt berichtet sodann „Über das Vorkommen von Helium in gewöhnlichen Erzen und Mineralien und deren Radioaktivität". Der Gehalt an Helium ist in der Regel proportional der Radioaktivität, so daß sich dieser Gehalt durch Bildung von Helium aus Radium erklärt. Eine interessante Ausnahme liegt im Falle von Beryll vor, der nicht radioaktiv ist, aber eine beträchtliche Menge Helium enthält.

Der Senior der englischen Physiker, der greise Lord Kelvin, hält hierauf einen Vortrag über „Die Bewegungen des Äthers, die durch Zusammenstöße mit Atomen oder Molekülen hervorgerufen werden, wenn die letzteren Elektronen enthalten oder nicht". Mit bewundernswerter Frische und Temperament erläutert er seine bekanntlich in schroffem Gegensatz zu den neueren Anschauungen (und wohl auch zu den Tatsachen) stehende Auffassung.[1]) Es erscheint ihm sehr unwahrscheinlich, daß Differenzen in der Gruppierung von gleichen oder doch ähnlichen Korpuskeln genügen sollen, die Verschiedenheit in den Eigenschaften der chemischen Elemente zu erklären. Eine Transmutation eines Elementes in ein anderes sei absolut unmöglich. Er nimmt an, daß der Äther ein elastischer, nicht der Schwerkraft unterworfener Körper sei, kompressibel, aber so, daß nur unter den enormen Kräften der Anziehung resp. Abstoßung, die die Atome auf den Äther ausüben, eine wesentliche Änderung seiner Dichte entsteht. Über die Bewegung des Atoms im Äther leitet er ähnliche Sätze ab, wie die Heavisides. Durch Zusammenstöße der Atome, die jedes ihre Menge Elektronen besitzen, werden die Elektronen immer innerhalb der Atome in Schwingungen erhalten, die auf dem freien Weg der Atome schließlich sinusartig sein werden.

J. Larmor gibt eine kurze Zusammenfassung einer demnächst erscheinenden Arbeit über „Die Freiheit der Elektronen in Metallen". Aus den Versuchen von Hagen und Rubens über die Beziehung zwischen ultraroter Strahlung und Leitfähigkeit läßt sich ableiten, daß die Bewegungssphäre der Elektronen ungefähr so groß ist wie der Zwischenraum zwischen den Molekülen und die Zahl der Elektronen ergibt sich unter gewissen Annahmen von derselben Größenordnung wie die Zahl der Moleküle.

Sir William Ramsay: „Über die verschiedenen Produkte der Umwandlungen der Radiumemanation". Der berühmte Forscher gab in der ihm eigenen bescheidenen Weise die Resultate seiner Transmutationsversuche wieder. (Vergl. diese Zeitschr. **8**, 521, 1907)[1]). Es scheint, daß, wenn Emanation in sich zerfällt, die ganze enorme Energiemenge, die dabei frei wird, zum Aufbrechen des Moleküls verbraucht werden kann und das niedrigste Element derselben Reihe des periodischen Systems entsteht: Helium. Ist die Emanation in Wasser gelöst, so verbraucht die Zersetzung des Wassers einen Teil dieser Energie, es entsteht nur mehr Neon, das nächst höhere Glied derselben Reihe. Ist schließlich die Emanation in $CuSO_4$-Lsg. gelöst, so wird für die Desintegration des Kupfers zu Lithium noch mehr Energie verbraucht und es entsteht Argon, das nächste Glied derselben Reihe. Ob diese Arbeitshypothese weiterhin sich bewährt, ist noch unsicher; spätere Versuche müssen das

1) Vgl. z. B. Phil. Mag., Dezember 1905, ferner ebenda 1907.

1) Vgl. auch die ausführliche Publikation von Ramsay und Cameron, die inzwischen in Trans. Chem. Soc. **91**, 1593 erschien.

zeigen, wenn gleich, wie Rutherford in der Diskussion hervorhob, diese Versuche leider bei den geringen, Ramsay zur Verfügung stehenden Radiummengen noch Jahre dauern können. Welche Zeitverschwendung bedeutet es und wie bedauerlich ist es, daß dem Forscher für diese so außerordentlich wichtigen Versuche nicht wenigstens 1 g oder mehr Radium zur Verfügung gestellt wird!

Es sprach ferner Miß I. Homfray über „Die Absorption von Gasen durch Holzkohle". Es werden die Isosteren aufgenommen für den Druck von Argon über Holzkohle und gezeigt, daß die Ramsay-Youngsche Regel, wonach

$$\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0'}{T_1'} = K(T_0 - T_1')$$

(worin T_1 T_1' die aus den Isosteren abgelesenen absoluten Temperaturen, die zwei Drucken entsprechen, und T_0 T_0', die absoluten Temperaturen eines andern, als Normale genommenen Dampfes bei denselben Drucken sind), sich auf die Gleichgewichtsdrucke des Argons über Holzkohle sehr gut anwenden läßt.

W. M. Hicks sprach über „Die Verwendung von Calcit in der Spektroskopie", H. Stansfield über ein sinnreich konstruiertes Stufenspektroskop und die Auflösung der grünen Quecksilberlinie in eine Anzahl von feinen Komponenten.

L. Holborn (Charlottenburg) gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen und Ergebnisse der „Optischen Pyrometrie". Féry (Paris) weist auf die Nachteile der üblichen Apparate für optische Messung hoher Temperaturen hin und gibt eine ausführliche Beschreibung seines neuen Apparates, bei dem als Thermometer statt eines Thermoelements eine bimetallische Spirale verwendet ist.

Der zweite Verhandlungstag brachte die

Diskussion über die „Konstitution des Atoms";

eingeleitet von Prof. Rutherford (Manchester), der sich darauf beschränkte, in überaus klarer Weise die Tatsachen, die für eine elektrische Konstitution des Atoms sprechen, zusammenzufassen. Die historische Entwickelung des Begriffes Elektron wird besprochen und er zeigt, daß die unabhängige Existenz des Elektrons nicht mehr bestritten werden kann. „das Elektron ist stabil geworden". Er bespricht das Kelvinsche und das J. J. Thomsensche System des Atoms, das allerdings etwas gegekünstelt, vielleicht auch unstabil sei, und die optischen Eigenschaften nicht wiedergibt; allerdings wurde die Wichtigkeit des Spektrums für die vorliegenden Fragen vielleicht überschätzt, das Licht kommt wohl nur von den an der Oberfläche angeordneten und nicht von den wirklich gebundenen Elektronen. Das Vorhandensein eines positiven Elektrons ist durch die neueren Untersuchungen Thomsens über die Kanalstrahlen und durch die Versuche Lilienfelds wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht bewiesen. Redner verteidigt gegenüber der statischen Theorie des Atoms die kinetische, denn nur eine solche kann die Eigenschaften des radioaktiven Atoms erklären.

Sir Oliver Lodge spricht für die elektrische Konstitution des Atoms als eine vortreffliche Arbeitshypothese. Die einzige Schwierigkeit sei die Ungewißheit über die Natur der positiven Ladung. Er polemisiert gegen Lord Kelvin, der „die Manie habe, seine eigenen Kinder zu erschlagen" und appelliert von dessen jetzigen Ausführungen an die älteren Arbeiten Kelvins über die Theorie der Elektrizität usw.

Sir William Ramsay (London) bespricht die Frage vom chemischen Standpunkt. Welches System wir auch annehmen, es gibt abspaltbare halbfreie Elektronen und diese sind es, in denen der Chemiker interessiert ist, denn sie sind offenbar die Ursache der Valenz. Statt ein Atom Wasserstoff *H-* zu schreiben (wo der Bindestrich die Valenz bedeutet), ist es richtiger, *HE* zu schreiben, denn es liegt ein Element verbunden mit einem Elektron vor, das sich mit einem zweiten Atom zu dem Molekül $H \cdot E \cdot E \cdot H$ oder HE_2H vereinigen kann. Man erhält so eine rationellere Schreibweise der chemischen Formeln.[1]) Rutherford hat gemeint, daß keine Tatsache bekannt sei, wonach ein Verlust von Elektronen ein Element ändere. Redner hat aber gemeinsam mit Coates zeigen können, daß umgekehrt ein Zuwachs an Elektronen eine Änderung der Natur des Elementes zur Folge hat. Ein Radiumsalz war eingeschlossen in eine Glaskugel, so daß diese nur β-Strahlen, also Elektronen durchließ. Um die Glaskugel, aber ohne diese zu berühren, war ein Nickeltiegel aufgestellt, unter diesem ähnlich ein Eisentiegel usf., so daß diese Tiegel zwei Jahre hindurch der Einwirkung der β-Strahlen ausgesetzt waren. Es zeigt sich nun, daß die Metalle sich an der Oberfläche geändert hatten. Das Nickel z. B. zeigte eine radioaktive Haut und beim Auflösen derselben und Fällen durch Schwefelsäure zusammen mit Bariumsulfat war der Niederschlag stark aktiv. Es muß angenommen werden, daß sich am Nickel eine neue Substanz gebildet hat, aber erst weitere Versuche können Gewißheit bringen.

Lord Kelvin will das radioaktive Atom nicht als einem explodierenden Geschoß ähnelnd annehmen, sondern eher als die Kanone, die

1) Vgl. näheres in der eben erscheinenden deutschen neuen Auflage der „Modernen Chemie."

die explosiven Geschoßladungen trägt. Ein unbekannter Anstoß verursache das Abfeuern des Geschosses, d. i. des Elektrons, das gleich einer Granate explodiert.

Larmor gibt eine historische Skizze der einschlägigen Fragen und zeigt namentlich, wie Maxwell die Bedeutung der Elektronentheorie wohl erkannt habe und eine vollständige Bearbeitung derselben beabsichtigt hatte.

Der nächste Redner, F. Soddy, wendet sich sehr temperamentvoll gegen die Anschauung, daß alle Materie wesentlich elektrischer Natur sei. Er meint, man könne alle bekannten Eigenschaften der negativen Elektrizität, die Trägheit der Elektrizität, die offenbar durch das magnetische Feld rund um die sich bewegende Ladung entsteht usf. erklären, ohne eine elektrische Struktur des Atoms annehmen zu müssen. Warum soll es nicht zwei Arten von Trägheit geben? Er schließt mit einem heftigen Angriff auf die Spekulationen der Vertreter der theoretischen Physik über die Struktur des Atoms: diese Hypothesen, so behauptet er kühn vor dieser Versammlung von theoretischen Physikern, hätten fast immer versagt, wenn sie Tatsachen voraussagen sollten und seien manchmal nicht mehr, als „eine geistreiche Mimikry von bekannten Tatsachen".

Schott verteidigt die theoretischen Physiker und bringt theoretische Gründe für die kinetische und gegen die statische Auffassung des Atoms.

Mit einem Schlußwort Rutherfords wird diese interessante Diskussion geschlossen.

Es folgt ein Vortrag von E. Rutherford (Manchester) über „die Entstehung und den Ursprung des Radiums", worin er an der Hand zahlreicher Aktivitätskurven über Versuche über das Wachstum von Radium in Aktiniumlösungen berichtete. Durch geeignete chemische Behandlung wurde eine Aktiniumlösung erhalten, die nur einen geringen Bruchteil des gewöhnlich beobachteten Wachstums von Radium zeigte. Die Resultate lassen sich, wie Redner zeigt, am einfachsten durch die Annahme erklären, daß im gewöhnlichen Aktinium eine neue Substanz von kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit vorhanden ist, die sich in Radium umwandelt. Diese Substanz ist chemisch von Aktinium verschieden und kann von demselben getrennt werden. Es wird gezeigt, daß in dieser Substanz wahrscheinlich das Zwischenprodukt von geringer Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen Uran und Radium vorliegt, daß also nicht Aktinium selbst, sondern der neue Stoff die Muttersubstanz des Radiums ist. Weitere Versuche darüber sind im Zuge.

E. Rutherford und J. E. Petavel: „Der Einfluß von hohen Temperaturen auf die Aktivität der Produkte des Radiums". Bronson hat gezeigt, daß die Aktivität durch Temperaturen von 1600° C nicht wesentlich geändert wird anderseits hat aber Makower bei Anwendung von Temperaturen von ca. 1100° C einen kleinen Abfall der Aktivität, gemessen an den β- und γ-Strahlen, gefunden. In den Versuchen der Verfasser wurde die Emanation von ca. 1 mgr. $RaBr_2$ den enorm hohen Temperaturen ausgesetzt, die bei der Explosion von Cordit in einer Stahlbombe entstehen. Die Bombe war eine Kugel von 4 Zoll innerem Durchmesser, aus 2 Zoll dickem Stahl. Ca. 46 g Cordit wurden in die Bombe gebracht, diese dann evakuiert und die Emanation eingebracht. Nach wenigen Stunden, wenn das Gleichgewicht zwischen der Emanation und ihren Produkten erreicht war, wurde die Aktivität der γ-Strahlen durch ein gerade außerhalb der Bombe befindliches Elektroskop gemessen. Dann wurde der Cordit elektrisch gezündet und von Zeit zu Zeit die Aktivität gemessen. Während der Explosion zeigt das Elektroskop keine plötzliche Änderung der Aktivität an und daraus geht zunächst hervor, daß die normale Desintegrationsgeschwindigkeit des Radium *C* durch den Vorgang nicht wesentlich geändert wurde. Die Versuchsbedingungen wurden variiert, aber in jedem Fall zeigte sich, daß die durch die γ-Strahlen gemessene Aktivität nach der Explosion um ungefähr 9 Prozent geringer war. Die Aktivität wuchs nach und nach wieder, und erreichte den Gleichgewichtswert nach ca. drei Stunden. Die Maximumtemperatur in der Bombe berechnete sich zu über 2500°. Daß diese Änderung der Aktivität die Folge einer plötzlichen Veränderung in der Verteilung der aktiven Schicht ist, erscheint bei der Form der Bombe als unwahrscheinlich. Dann kann aber der Effekt nur durch eine Änderung in den gebildeten Mengen oder in den Perioden von Radium *C* oder *RaB* verursacht worden sein. Es scheint also, daß sich die Aktivität der Produkte des Radiums bei so hohen Temperaturen tatsächlich ändert.

Sidney Ruß: „Die Übertragung des radioaktiven Niederschlags von Radiumemanation auf die Anode". Während der Betrag der aktiven Schicht, die sich auf der negativen Elektrode absetzt, mit abnehmendem Druck geringer wird (es werden Drucke von 0,01 bis 100 mm angewandt), wird der Betrag, der sich auf einer positiven Elektrode absetzt, mit abnehmendem Druck größer. In Luft ist die Menge der auf einem negativ geladenen Draht niedergeschlagenen aktiven Schicht größer als der auf einem positiv geladenen Draht niedergeschlagenen; in Wasserstoff aber ist der Betrag in beiden Fällen der gleiche. Die Menge der durch ein gleiches elektrisches Feld

überführten aktiven Schicht hängt also von der Natur der Moleküle ab, mit denen die Radiumemanation gemischt ist.

A. O. Rankine (London) spricht über einen Versuch, auf theoretischem Wege eine relative Bewegung des Äthers zu der Erde zu beweisen.

F. Soddy berichtet über eine gemeinsam mit T. D. Mackenzie ausgeführte Arbeit über „scheinbar hohe Vakua". Die elektrischen Entladungen, die ein sehr hohes Vakuum anzeigen, erscheinen in sehr reinem Helium schon bei Drucken von etwa $^1/_3$ mm Quecksilber, in Wasserstoff bei Drucken von ca. $^1/_{25}$ mm. Diese Drucke liegen viel höher als man gewöhnlich annimmt. — Reines Helium unter einem Druck von 2—3 mm zeigt also dieselben Erscheinungen wie Argon oder ein gewöhnliches Gas wie Stickstoff unter zehnmal kleineren Drucken. Daher der ungewöhnlich hohe Widerstand bei niedrigen und die ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit bei atmosphärischen Drucken. Wichtig ist auch die Beobachtung, daß die Absorption des Heliums, Argons oder Neons in Spektrumröhren wesentlich nur durch die Haut von verdampftem Aluminium erfolgt und der größte Teil des Gases durch Erhitzen des Rohrs, aber auch durch Auflösen der Aluminiumschicht in Quecksilber wiedergewonnen werden kann.

Trouton (London) zeigte ein Experiment, das seiner Ansicht nach beweisen soll, daß es zwei verschiedene Arten der Kondensation von Wasserdampf auf einer Oberfläche gibt. Hält man eine Glasglocke erst über einen Bunsenbrenner und dann über ein Blattelektroskop, so fällt das letztere zusammen; wenn der isolierende Schellack des Elektroskops über der Flamme ein wenig getrocknet wird, dann gelingt der Versuch nicht mehr, wird er aber befeuchtet und trocknet man ihn mit einem Tuche ab, dann zeigt sich wieder das Zusammenfallen des Elektroskops. Redner nimmt an, daß die Feuchtigkeit in dem einen Fall anders niedergeschlagen ist als in dem anderen.

Diskussion über die Dissoziationstheorie.

Prof. H. E. Armstrong hatte es unternommen, das alte Kriegsbeil, das seit der berühmten Diskussion in der Versammlung derselben Gesellschaft zu Leeds im Jahre 1890 (1) vergraben war, wieder auszuscharren in seinem einleitenden Vortrag: „Die Natur der Ionisation. — Ionomanie." — Aber dieser Untertitel gibt nur eine schwache Idee davon, mit welcher Wucht Armstrong gegen die „Dissozianisten", wie er sie nannte, zu Felde zog.

Neues Material bringt Armstrong nicht. Er protestiert gegen den Gebrauch des Wortes „Ionisation", Faraday habe beim Worte Ion nie an eine Trennung im Molekül gedacht, und wenn man eine solche annehme, möge man offen den Namen „Dissoziationstheorie" gebrauchen. Die elektrolytische Dissoziationstheorie sei aber „gegen die Vernunft", es genüge vollkommen, zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit Bildung von komplexen Systemen aus Lösungsmittel und gelöstem Stoff durch die Wirkung der „Restaffinitäten" anzunehmen, Die „thermodynamischen Bomben", sagt Redner, schrecken ihn nicht, da die Thermodynamik nichts über das Wesen des Prozesses aussagen könne. Im übrigen werden nur die Argumente wiederholt, die 1890 Fitzgerald in der oben erwähnten Diskussion [1]) gegen die Dissoziationstheorie geltend machte. Ganz anhangsweise vernichtet Armstrong auch die Theorie der Ionisation in Gasen und erklärt, es müssen auch in Gasen nicht Atom-Ionen, sondern komplexe Systeme von geladenen Molekülen angenommen werden.

Die so grimmig angegriffene Ionisationstheorie fand wackere Verteidiger in Abegg, Haber und Wilsmore.

Prof. Abegg (Breslau) zeigte klar, daß 1. Vorkommen von Verbindungen zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel jetzt wohl allgemein angenommen wird, daß aber Hydratation allein niemals die fundamentale Tatsache erklärt, daß man beim Auflösen eines Moleküls eines stark ionisierten Elektrolyten in viel Wasser eine Lösung erhält, die nahezu zwei unabhängige Moleküle (die Ionen) enthält; 2. eine der größten Schwierigkeiten für die „reinen, unverdorbenen" konservativen Chemiker ist, daß sie nicht verstehen können, wie einfaches Auflösen den Molekularzustand eines Salzes so gründlich ändern kann. Aber diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man berücksichtigt, daß eine Reihe von Tatsachen dafür sprechen, daß Salze auch in festem, ungelöstem Zustand dissoziiert sind. Die Leitfähigkeit dieser festen Salze bleibt klein, nicht wegen der Abwesenheit der Ionen, sondern wegen der hohen inneren Reibung und weit unter dem Schmelzpunkte werden diese Salze gute Leiter; die Farbe der festen Salze entspricht oft der, die sie im Falle von Ionisation haben müßten, usw.; 3. eine Theorie, die eine große Zahl von Tatsachen quantitativ erklärt, man nicht verwerfen kann, bevor man nicht eine neue Theorie hat, die wenigstens dieselbe Anzahl von numerischen Tatsachen erklärt.

Haber (Karlsruhe) sekundierte und wies gleichfalls darauf hin, wie die Assoziationstheorie (richtiger die Theorie der bloßen Hydratation) gar keine quantitativen Erklärungen

1) Reports of the meeting of the British Association in Leeds, 1890, 143 ff.; leichter zugänglich in der Zeitschr. f. physik. Chemie" 1890, Bd. 7, 378.

liefere. Was vermag diese Theorie an Stelle der Nernstschen Theorie der galvanischen Elemente zu setzen, die sich so glänzend bestätigt hat? Wie will die Assoziationstheorie die Lorenzschen Resultate über die Leitfähigkeit und EMK. von geschmolzenen Salzen deuten?

Wilsmore (London, University-College) faßt kurz und scharf die wichtigsten Gründe zusammen, die für die Dissoziationstheorie sprechen und was diese Theorie bisher geleistet hat. Sollen wir auf all das verzichten, weil Herrn Armstrong einige der gewählten Bezeichnungen nicht gefallen?

Werner (Zürich) versucht einen vermittelnden Standpunkt einzunehmen. Beim Verdunsten der Lösungen der Alkalisalze erhält man die unveränderten Verbindungen zurück, so daß man keinen bindenden Schluß auf den Zustand dieser Verbindungen in ihren Lösungen machen kann. Bei den Salzen der Schwermetalle aber, die sich anders verhalten, habe man nachweisen können, daß die Ionisation stets von Hydratation begleitet ist, und daß ohne Hydratation keine Ionisation eintritt. Danach macht sich Redner folgendes Bild: Jeder Ionisation muß Assoziation, Komplexbildung vorangehen und erst durch diese Komplexbildung werden die Atome oder Atomgruppen so beweglich, daß sie „chemisch reaktionsfähig und verbindungsfähig für Elektronen", d. h. dissoziationsfähig werden.

T. M. Lowry (London) weist auf seine in den „Transactions of the Faraday-Society" 1905 und 1907 veröffentlichten Arbeiten hin, in denen er eine der Anschauung Lodges ähnliche Theorie entwickelt habe, wonach ein Salzmolekül bei der Auflösung nicht einfach in Stücke fällt, sondern durch die Affinität des Lösungsmittels für die geladenen Radikale, aus denen das Salz besteht, auseinander gezogen wird. Er glaubt, daß diese Theorie berufen sei, den alten Streit zwischen Ionisations- und Hydratationstheorie zu beenden.

Nach einigen Bemerkungen von Sir Oliver Lodge, von Soddy und Senter wird die Diskussion, die wohl nicht viel Neues erbracht hat, durch ein kurzes Schlußwort Armstrongs geschlossen. —

Von den Verhandlungen der Sektion G: Ingenieurwissenschaften ist vor allem der Vortrag des Präsidenten Silvanus F. Thompson zu erwähnen, der einen Überblick über die Geschichte der Elektrotechnik in England gab und eine Reihe von Vorschlägen für die Reform des höheren technischen Unterrichts nach deutschem Muster machte.

In einer gemeinsamen Sitzung mit Sektion B fand eine Diskussion über „Gasexplosionen mit besonderer Berücksichtigung der Temperatur" statt, eröffnet von Dougald Clerk, der einen verbesserten Indikator beschrieb, bei welchem die Aufzeichnung der Stempelbewegung optisch erfolgt. Redner gibt Werte der scheinbaren spezifischen Wärmen, die mit Hilfe dieses Apparates bei Explosionen erhalten wurden.

In der Diskussion beschreibt Boudard (Paris) ein neues Explosionsgefäß von dem enormen Inhalt von 525 Litern, mit welchem Le Chatelier und Etienne im Begriffe sind, nach dem bereits vor 20 Jahren von Mallard und Le Chatelier benutzten Verfahren die spezifischen Wärmen der Gase zu bestimmen.

Haber (Karlsruhe) geht auf die Beziehung der spezifischen Wärme zur Gleichgewichtskonstante ein und berichtet im Zusammenhang damit über gemeinsam mit Le Rossignol angestellte Versuche über das Gleichgewicht in der Kohlenoxyd-Knallgasflamme. In diesen Versuchen, die demnächst ausführlich publiziert werden sollen, war es diesen Forschern gelungen, die Gaszusammensetzung bei einem Dissoziationsgrad des Kohlenoxyds von 37 Prozent durch sehr rasche Abkühlung zu stabilisieren. Die zugehörige Temperatur extrapoliert sich aus bekannten Gleichgewichtswerten niedrigerer Temperaturen mit Hilfe der spezifischen Wärmen (nach Langen) zu etwa 2600 °. Andererseits wird in guter Übereinstimmung damit gezeigt, daß die dem gemessenen Gleichgewicht entsprechende Temperatur 1. wesentlich über dem Schmelzpunkt des Iridiums (2300 °) liegt; 2. diese Temperatur sich ohne Strahlungsverlust zu 2900 ° C ergeben würde und die Differenz dem wahrscheinlichen Strahlungsbeitrag entspricht; 3. die Bildungsgeschwindigkeit von Stickoxyd in dieser Flamme noch meßbar klein ist, was wieder nach Jellinek und Nernst[1]) dem genannten Temperaturgebiet entspricht.

Andere Vorträge dieser Sektion waren der von Sir W. H. Preece, der über das Pupinsche kompensierte Kabel für telephonische Übertragung hauptsächlich vom technischen Standpunkte aus sprach, ein kurzer Vortrag von Sir Oliver Lodge über das Abstimmen in der drahtlosen Telegraphie und ein Referat von L. Gaster über die Fortschritte in der Herstellung von elektrischen Glühlampen.

Von den Sitzungen der Sektion B: Chemie, brachte schon der erste Tag nach einem Vortrage des Präsidenten Smithells, der die konservativen Anschauungen in der Chemie vertrat und sich sehr scharf gegen die „allzu eifrigen Theoretiker" und gegen das Eindringen von Mathematik und Physik in die Sphäre der Chemie wendet, eine „Diskussion über Valenz". Barlow und Pope entwickelten ihre neue Theorie[2]), die die Kristallform der Ele-

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 229, 1906.
2) Vgl. Proc. Ch. Soc. **22**, 264 auch Chem. Zentralbl. 1907, I, 2.

mente und ihrer Verbindungen in Beziehung zur Valenz bringt. Sie nehmen die „Einflußsphären" der Atome kugelförmig an und stellen sich durch Aneinanderreihen von derartigen Sphären zu dichten Haufen (close packings) Modelle her, die die Verbindungen darstellen sollen und manchmal stimmen die kristallographischen Eigenschaften: Symmetrieachsen und Achsenverhältnisse der Modelle mit den Eigenschaften der betreffenden Verbindungen sehr gut überein. Die Volumina dieser Wirkungssphären sollen nun proportional sein ihrer Wertigkeit, die Valenz soll also durch ein einfaches Volumverhältnis gegeben sein. In der Diskussion zu diesem Vortrag werden von Sollas, Miers und Tutton die kristallographischen Schwächen dieser Theorie aufgedeckt. Abegg und Ramsay zeigen die physikalisch-chemischen Gründe, die gegen diese Theorie sprechen. Larmor meint, daß Valenz nicht auf eine bloße Anordnung im Raum zurückgeführt werden darf, sondern daß man tiefer gehen muß. Jedes metallische Atom besitzt eine gewisse Anzahl von leicht abspaltbaren, relativ freien Elektronen und die stellen die Valenz vor. Sie werden bei der Elektrolyse abgespalten und das ist ja ein Weg, um die Valenz zu bestimmen. Tritt das Atom in eine Verbindung, so werden diese Elektronen quer hinüber angezogen in den Bereich des anderen Radikals.

Werner (Zürich) gibt eine Zusammenfassung seiner bekannten Valenztheorie [1]) und erläutert die Begriffe „Valenzzahl" und „Haupt-" und „Nebenvalenzen". Kauffmann (Stuttgart) spricht über seine Arbeiten über den Zusammenhang der Fluoreszenz mit der Valenz und endlich bringt Abegg (Breslau) ein überaus klares Referat über seine Theorie der Valenz und der Konfiguration der anorganischen Verbindungen. [2]) Von den sonstigen Vorträgen der chemischen Sektion ist für die Leser dieser Zeitschrift vielleicht noch von Interesse der von Caldwell über die Leitfähigkeit von Elektrolyten in Pyridinlösungen (nach einer bei Hantzsch in Leipzig ausgeführten Arbeit), dann ein Bericht Jaegers (Holland) über Cholesteryllaurinat und andere Cholesterinester, die drei verschiedene flüssige Phasen bilden, von denen zwei aus flüssigen Kristallen bestehen. Schließlich zeigte F. D. Chattaway sehr schön glänzende Kupferspiegel, die er als Ersatz der Silberspiegel empfiehlt. Das Kupfer wird auf Glas niedergeschlagen, indem man eine gesättigte Lösung von *KOH* in Ammoniak mittels einer alkalischen (mit 5 Proz. versetzten) Lösung von Phenylhydrazin reduziert.

Von den allgemeinen Veranstaltungen des Kongresses ist vor allem die Eröffnungsrede von Sir D. Gill (Kapstadt) zu erwähnen, der in gemeinverständlicher Weise über den Stand einiger astronomischer Fragen berichtete, ferner ein in jeder Beziehung glänzender Experimentalvortrag W. Duddells, der über „den Funken und den Lichtbogen in der drahtlosen Telegraphie" sprach und die großen Vorteile der Verwendung des Duddell-Poulsenschen Lichtbogens erläuterte. Besonders interessant war auch, daß er mit großem Optimismus über die Versuche der drahtlosen Telephonie mit Hilfe dieses Bogens sprach. Indem das Mikrophon die Frequenz der Schwingungen des Generators abändert, und der Empfänger so angeordnet wurde, daß er je nach der Frequenz der ankommenden Wellen stark oder schwach anspricht, sollen sehr gute Resultate erzielt worden sein und die Versuche werden nunmehr im großen zwischen Oxford und Cambridge fortgesetzt.

Zum Schlusse dieses Berichtes muß noch der wahrhaft vornehmen Gastfreundschaft gedacht werden, mit der die Mitglieder der Versammlung von der Stadt Leicester und einigen der Grundbesitzer der Umgegend empfangen wurden; die glänzenden gesellschaftlichen Veranstaltungen werden den Teilnehmern sicher unvergeßlich bleiben.

London, September 1907.

O. Brill.

1) Vgl. z. B. Werners „Anschauungen über anorganische Chemie".

2) Zeitschr. f. anorganische Chemie **20**, 453.

(Eingegangen 28. Oktober 1907.)

BESPRECHUNGEN.

Arch. Geikie, Anleitung zu geologischen Aufnahmen. 8. XII u. 152 S. mit 86 Abbildungen im Text und einem Geleitwort von V. Hilber. Deutsch von K. v. Terzaghi. Wien, Franz Deuticke. 1906. M. 3.—

Nachdem bereits im Jahre 1903 eine französische Übersetzung dieses populär geschriebenen und in England bereits in mehreren Auflagen verbreiteten Buches erschienen war, ist nunmehr auch eine deutsche Übersetzung gefolgt.

Der kleine Führer, geschrieben von einem mitten in der Praxis stehenden, erfahrenen Geologen, ist in erster Linie für jüngere Stu-

dierende der Geologie, dann aber auch für alle Naturfreunde bestimmt, die auf ihren Wanderungen nicht gedankenlos durch die Gegend streifen, sondern denen geologische Probleme auf Schritt und Tritt entgegentreten, deren selbständige Lösung ihnen Freude machen würde. Es sind daher in erster Linie solche Fragen der Praxis behandelt, die in den Lehrbüchern der Geologie vernachlässigt werden.

Zur Veranschaulichung sind dem anregend geschriebenen Texte zahlreiche charakteristische Abbildungen beigefügt. Die Anordnung des Stoffes ist in der Weise erfolgt, daß der Autor den Leser gewissermaßen auf einer geologischen Exkursion begleitet und ihm die jeweilig nötig werdenden Ratschläge und Auskünfte erteilt. In zwei Hauptabschnitten werden die Arbeiten im Freien und die Arbeiten im Hause behandelt.

In den ersten Kapiteln werden die geologischen Vorarbeiten und die Ausrüstung des Feldgeologen besprochen. Zwei weitere Kapitel behandeln die Fragen, was auf geologischen Karten dargestellt werden soll und welcher topographischen Unterlage man sich am besten bedient. Es werden die wichtigsten geologischen Karten der verschiedenen geologischen Landesanstalten, mit besonderer Ausführlichkeit die geologische Landesaufnahme Englands besprochen. Es wäre wohl angebracht gewesen, wenn der Übersetzer hier die den deutschen Leser mehr interessierenden deutschen geologischen Landesaufnahmen besprochen hätte.

Die folgenden Kapitel bringen kurz die wichtigsten geologischen Untersuchungsmethoden im Freien, Bestimmen der Gesteine und Mineralien nach äußeren Kennzeichen, Struktur, Härte, Strich usw., Bestimmen der wichtigsten Leitfossilien, Anleitung zur Eintragung der geologischen Grenzen auf der Karte, Auffindung von Verwerfungen und Störungszonen. Ein weiteres Kapitel ist den Eruptivgesteinen gewidmet, an das sich eine Besprechung der kristallinen Schiefer und der Erzgänge anschließt. Zum Schluß werden die Wirkungen der oberflächengestaltenden Kräfte der Atmosphärilien besprochen.

Der zweite Teil des Buches, welcher die im Laboratorium zu Haus anzuwendenden makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungsmethoden behandelt, ist dem ersten nicht gleichwertig. Der Anfänger wird sich schwerlich nach den kurzen Angaben über die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden orientieren können.

Da der Übersetzer es verabsäumt hat, die zahlreichen Beispiele des Leitfadens aus der Geologie Englands durch dem deutschen Leserkreise näher liegende, bekannte Belege aus der heimatlichen Geologie zu ersetzen, dürfte das Buch kaum eine weitere Verbreitung in Deutschland erlangen, zumal wir ja selbst ähnliche gute deutsche populäre Bücher besitzen, wie z. B. die Vorschule der Geologie von Johannes Walther. Harbort.

Berichtigung.

In der Veröffentlichung des Herrn Righi „Über die elektromagnetische Masse des Elektrons (Bemerkungen zu der Mitteilung des Herrn Pockels)", diese Zeitschr. **8**, 801, 1907, ist leider bei der Korrektur ein bedauerlicher Druckfehler stehen geblieben, den aber vermutlich die Mehrzahl der Leser bereits verbessert haben wird. Es muß Seite 801, Spalte 2, Zeile 19/20 statt „Elektrizitätsgrenze" natürlich „Elastizitätsgrenze" heißen. Max Iklé.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Dr. Ernst Müller an der Universität Heidelberg für Physik, Dr. Hermann Fecht an der Universität Jena für Chemie (früher in Straßburg).

Ernannt: Der a. o. Professor für physikalische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag Dr. L. Storch zum ord. Professor daselbst, der Privatdozent für org. Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. K. Schwalbe zum a. o. Professor daselbst, der Schriftsteller auf dem Gebiete der Mechanik Dr. Peter Muth in Osthofen zum Professor.

Gestorben: Der ord. Professor der Physik an der Universität Rom Dr. Alfons Sella, der ord. Professor der Maschinenlehre an der Technischen Hochschule Danzig Albrecht Tischbein.

Nobelpreise: Für 1907 wurden erteilt Professor Albert Michelson an der Universität Chicago für Physik, Professor Dr. Eduard Buchner an der Universität Berlin für Chemie.

Gesuche.

Dr. phil.,

der 2 Semester an Physikalischem Universitätsinstitut als Assistent tätig war, **sucht** Stellung in wissenschaftlichem Institut. Zuschriften unter **SH. # 260** an die Exped. dieser Ztschr. erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.